

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.11.03

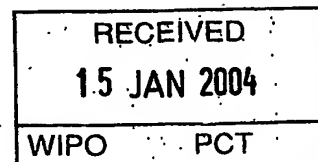
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 7月 4日

出願番号
Application Number: 特願2003-192477
[ST. 10/C]: [JP2003-192477]

出願人
Applicant(s): JSR株式会社

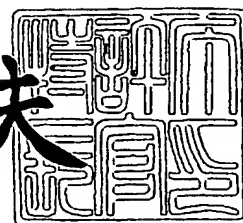


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2888-0496

【提出日】 平成15年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C07C309/00
G03F 7/039

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

【氏名】 西村 幸生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

【氏名】 石井 寛之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

【氏名】 西村 功

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R株式会社内

【氏名】 小林 英一

【特許出願人】

【識別番号】 000004178

【氏名又は名称】 J S R株式会社

【代理人】

【識別番号】 100094190

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 清路

【電話番号】 052-682-8361

【選任した代理人】

【識別番号】 100111752

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷口 直也

【電話番号】 052-682-8361

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-315021

【出願日】 平成14年10月29日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019471

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808090

【包括委任状番号】 0103242

【プルーフの要否】 要

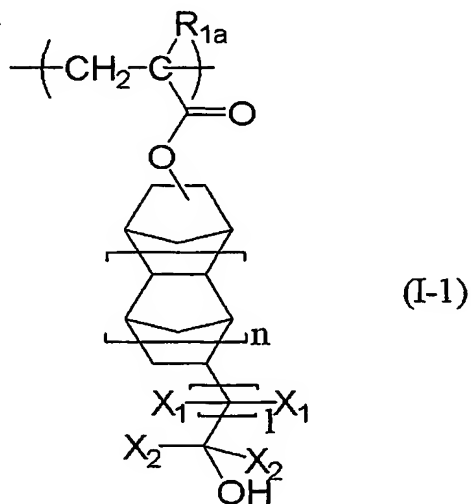
【書類名】 明細書

【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] 下記一般式 (I-1) で表される繰り返し単位 (1-1) を含有し、アルカリ難溶性あるいは不溶性であり、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂と、[B] 感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

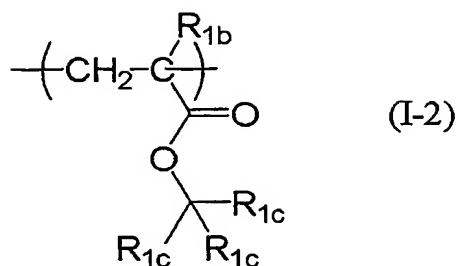
【化 1】



(式中、 R_{1a} は水素原子、メチル基、炭素数 1～4 のヒドロキシアシル基、又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、又は炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基を示し、 l は 0～5 の整数、 n は 0～2 の整数を示す。)

【請求項 2】 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位 (1-2) を含有する請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 2】



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示し、各々の R_{1c} は互いに独立に炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ、以下の (1) 又は (2) の条件を満たす。

(1) R_{1c} のうちの少なくとも 1 つは炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。

(2) いずれか 2 つの R_{1c} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子も含めて炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、他の R_{1c} が炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。

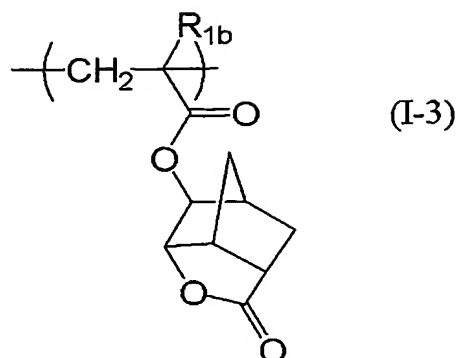
【請求項 3】 上記一般式 (I-2) 中の $\text{C}(\text{R}_{1c})_3$ が 1-アルキル-1-シクロアルキル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、(1-アルキル-1-アダマンチル) アルキル基、又は (1-アルキル-1-ノルボルニル) アルキル基である請求項 2 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 4】 上記樹脂がラクトン環を有さない請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 5】 上記樹脂を構成する全繰返し単位の合計を 100 モル%とした場合に、上記繰返し単位 (1-1) の含有割合が 40～90 モル%である請求項 4 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 6】 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-3) で表される繰返し単位 (1-3) を含有する請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 3】

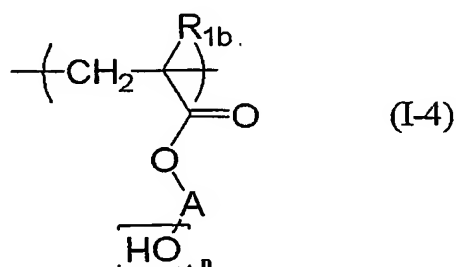


(式中、R_{1b} は水素原子又はメチル基を示す。)

【請求項 7】 上記樹脂を構成する全繰り返し単位の合計を 100 モル%とした場合に、上記繰り返し単位 (1-1) の含有割合が 5 ~ 25 モル%である請求項 6 に記載の感放射線性樹脂組成物。

【請求項 8】 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-4) で表される繰り返し単位 (1-4) を含有する請求項 1 乃至 7 のうちのいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 4】



(式中、R_{1b} は水素原子又はメチル基を示し、A は炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアルキレン基、又は炭素数 4 ~ 20 の 1 価あるいは 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、n は 0 ~ 2 の整数を示す。)

【請求項 9】 更に、〔C〕酸拡散制御剤を含有する請求項 1 乃至 8 のうちのいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。

しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。

そこで、 $0.20\mu\text{m}$ 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザーに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザー（波長 248nm ）あるいはArFエキシマレーザー（波長 193nm ）が注目されている。

このようなエキシマレーザーによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と、放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。

上記化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特許文献1に、カルボン酸の α -ブチルエステル基あるいはフェノールの α -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が開示されている。この組成物は、露

光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する t-ブチルエステル基あるいは t-ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】

ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂を含む場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点がある。そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンは、上部が細く、下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られない等の問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込み等を行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエッチングによるレジストの消失速度が大きくなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる等の問題もあった。

【0004】

一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特許文献2には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0005】

また、化学増幅型感放射線性樹脂組成物からなるレジストについて、放射線に

対する透明性を損なわず、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特許文献3には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性樹脂組成物が提案されている。

しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、*t*-ブチルエステル基、*t*-ブチルカーボネート基等の *t*-ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。更に、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかもレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が進められている（例えば、特許文献4参照）。しかし、これらの性能を十分に満たす樹脂成分は、未だ開発されていない。

【0006】

【特許文献1】

特公平2-27660号公報

【特許文献2】

特開平4-226461号公報

【特許文献3】

特開平7-234511号公報

【特許文献4】

特開2002-72484号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に、現像欠陥が少ない感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

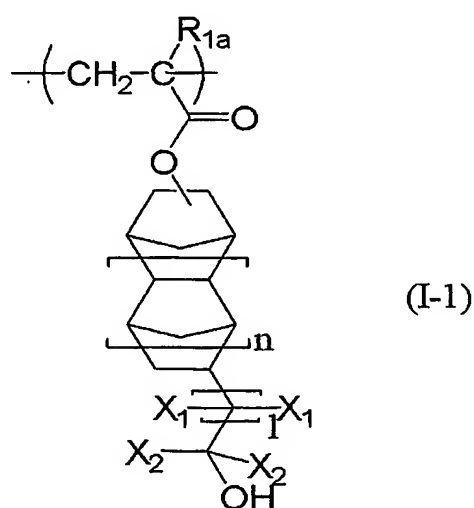
【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下のとおりである。

1. [A] 下記一般式 (I-1) で表される繰り返し単位 (1-1) を含有し、アルカリ難溶性あるいは不溶性であり、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂と、[B] 感放射線性酸発生剤とを含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

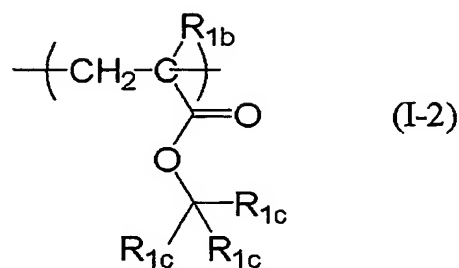
【化5】



(式中、R_{1a}は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、X₁及びX₂は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基を示し、1は0～5の整数、nは0～2の整数を示す。)

2. 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-2) で表される繰り返し単位 (1-2) を含有する上記1.に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化6】



(式中、 R_{1b} は水素原子又はメチル基を示し、各々の R_{1c} は互いに独立に炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ、以下の (1) 又は (2) の条件を満たす。

(1) R_{1c} のうちの少なくとも 1 つは炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基である。

(2) いずれか 2 つの R_{1c} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子も含めて炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、他の R_{1c} が炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数 1～4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。

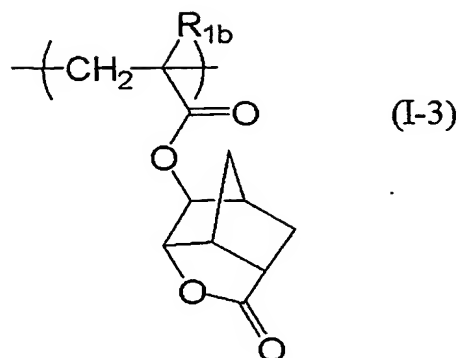
3. 上記一般式 (I-2) 中の $\text{C}(\text{R}_{1c})_3$ が 1-アルキル-1-シクロアルキル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、(1-アルキル-1-アダマンチル) アルキル基、又は (1-アルキル-1-ノルボルニル) アルキル基である上記 2. に記載の感放射線性樹脂組成物。

4. 上記樹脂がラクトン環を有さない上記 1. 乃至 4. のうちのいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

5. 上記樹脂を構成する全繰返し単位の合計を 100 モル%とした場合に、上記繰返し単位 (1-1) の含有割合が 40～90 モル%である上記 4. に記載の感放射線性樹脂組成物。

6. 上記樹脂が、更に、下記一般式 (I-3) で表される繰返し単位 (1-3) を含有する上記 1. 乃至 3. のうちのいずれか 1 項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 7】

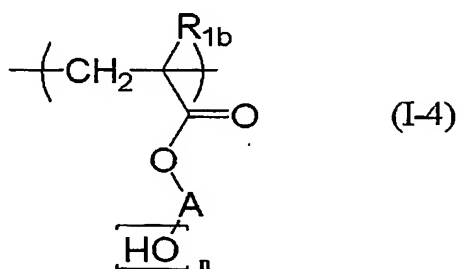


(式中、R_{1b}は水素原子又はメチル基を示す。)

7. 上記樹脂を構成する全繰り返し単位の合計を100モル%とした場合に、上記繰り返し単位(1-1)の含有割合が5～25モル%である上記6.に記載の感放射線性樹脂組成物。

8. 上記樹脂が、更に、下記一般式(I-4)で表される繰り返し単位(1-4)を含有する上記1.乃至7.のうちのいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化 8】



(式中、R_{1b}は水素原子又はメチル基を示し、Aは炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアルキレン基、又は炭素数4～20の1価あるいは2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、nは0～2の整数を示す。)

9. 更に、〔C〕酸拡散制御剤を含有する上記1乃至8のうちのいずれか1項に記載の感放射線性樹脂組成物。

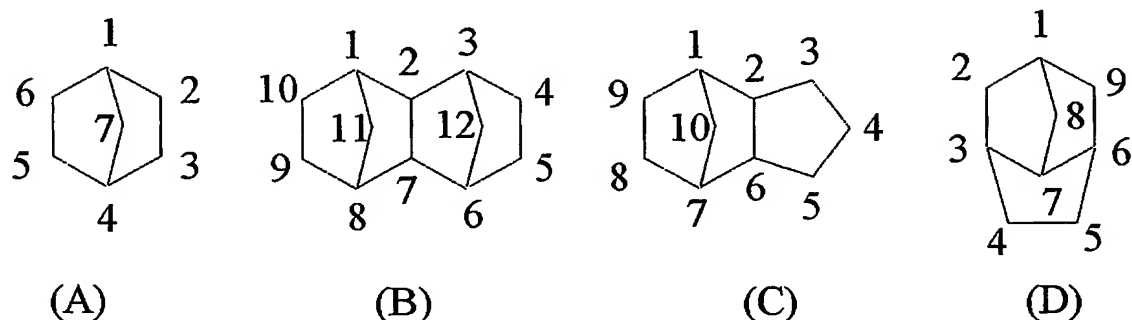
【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を更に詳しく説明する。

ここで、以下の説明で用いる多環型の脂環式骨格の名称に関して命名根拠を下記に示す。

【化9】



上記 (A) はビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン、(B) はテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカン、(C) はトリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカン、(D) はトリシクロ [4. 2. 1. 0 3, 7] ノナンと命名される。以下の説明では、上記 (A) ~ (D) の命名法に従うものとする。

【0010】

1. 樹脂 [A]

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される樹脂 [A] は、上記一般式 (I-1) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (1-1)」という。) を含有する重合体である。

尚、本発明に関わる樹脂 [A] は、アルカリ不溶性あるいはアルカリ難溶性であって、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂である。ここで、上記「アルカリ不溶性あるいはアルカリ難溶性」とは、樹脂 [A] を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像処理条件下で、当該レジスト被膜の代わりに、樹脂 [A] のみから形成された被膜を現像処理した場合に、当該被膜の初期膜厚の 50% 以上が現像処理後に残存する性質を意味する。

【0011】

上記繰り返し単位 (1-1) を構成する置換基 R_{1a} は、水素原子、メチル基、炭素数 1~4 のヒドロキシアルキル基、及び炭素数 1~4 のパーフルオロアルキル基から選ばれる 1 種である。この例としては、水素原子、メチル基、エチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。これらのうち、水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基が好ましい。

【0012】

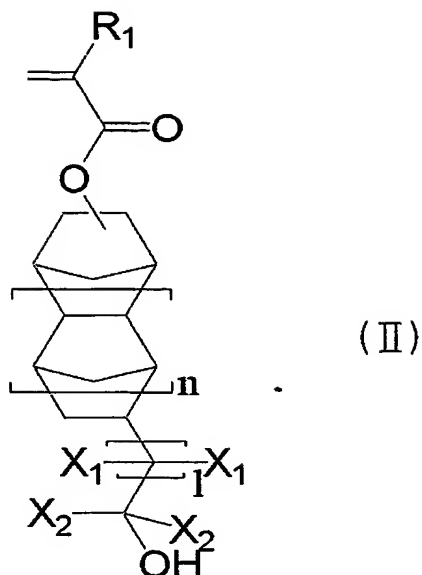
上記繰り返し単位 (1-1) を構成する X_1 及び X_2 は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1~4 のアルキル基、及び炭素数 1~4 のフッ素化アルキル基から選ばれる 1 種である。上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等が挙げられる。また、フッ素化アルキル基としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基等が挙げられる。上記 X_1 としては、水素原子、フッ素原子、メチル基及びトリフルオロメチル基が好ましく、上記 X_2 としては、フッ素原子及びトリフルオロメチル基が好ましい。また、上記 X_1 及び上記 X_2 の好ましい組み合わせは、上記 X_1 が水素原子、上記 X_2 がトリフルオロメチル基である場合、上記 X_1 がフッ素原子、上記 X_2 がトリフルオロメチル基である場合等が挙げられる。

また、上記一般式 (I-1) における *l* は 0~5 の整数であり、好ましくは 0~3 である。また、*n* は 0~2 の整数であり、好ましくは 0 又は 1 である。

【0013】

上記置換基 R_{1a} 、 X_1 及び X_2 を有する繰り返し単位 (1-1) を与える単量体としては、下記一般式 (II) で示される化合物が挙げられる。

【化10】



(式中、 R_{1a} は水素原子、メチル基、炭素数1～4のヒドロキシアルキル基、又は炭素数1～4のパーフルオロアルキル基を示し、 X_1 及び X_2 は互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数1～4のアルキル基、又は炭素数1～4のフッ素化アルキル基を示し、 l は0～5の整数、 n は0～2の整数を示す。)

【0014】

上記一般式 (II) で示される化合物としては、例えば以下に示す製造方法によって得ることができる。

1) 5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エンを出発原料として、蟻酸を用いてマイケル付加反応することで、蟻酸-5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2 (3) -イルエステルを得る。(ここで、「-2 (3) -」の記載は、結合位置が2位又は3位にあるという意味であり、異性体を示している。以下も同じである。)

2) その後、1) で得られた化合物を炭酸ナトリウム等の塩基を用いて加水分解することにより、5-(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2 (3) -オールを得る。

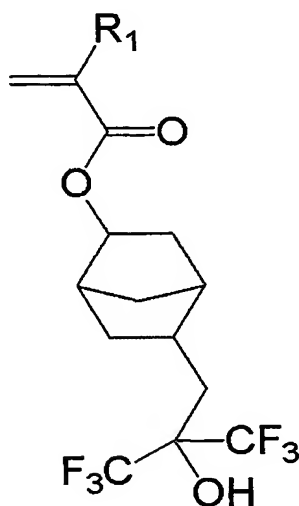
3) 次いで、2) で得られた化合物を2等量の例えば n -ブチルリチウムと反応

させることにより、2つのアルコールをキャップし、1等量の（メタ）アクリル酸の酸塩化物と塩基の存在下で脱塩化水素反応することにより、選択的に2位及び／又は3位のアルコールのみ（メタ）アクリル酸化され、繰返し単位（1-1）を与える化合物を得ることができる。

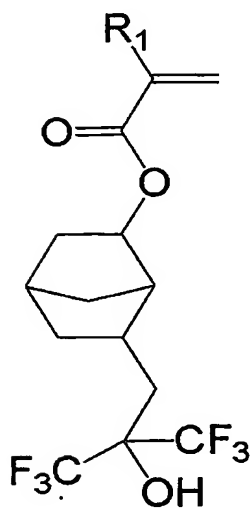
【0015】

上記繰返し単位（1-1）を与える単量体のうち、特に好ましいものとしては、以下の化合物が挙げられる。

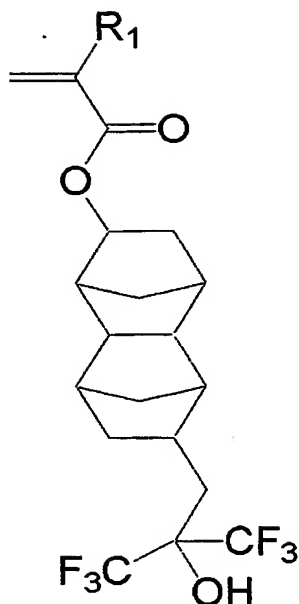
【化11】



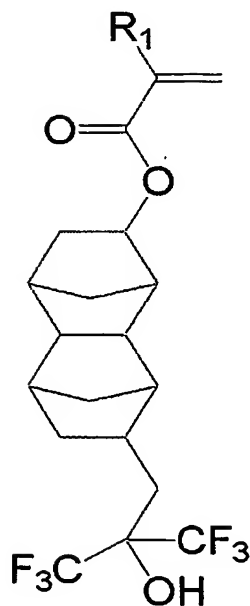
【化12】



【化13】



【化14】



【0016】

上記繰り返し単位(1-1)は、上記樹脂[A]中に1種のみが含まれるものであってもよいし、2種以上が含まれるものであってもよい。

【0017】

樹脂[A]は、上記繰り返し単位(1-1)のみからなるものであってもよい。

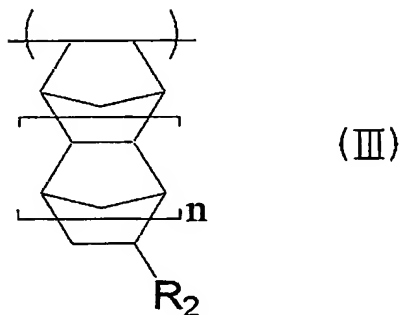
し、上記繰返し単位(1-1)と、他の繰返し単位とからなるものであってもよいが、他の繰返し単位を有する共重合体であることが好ましい。後者の場合、他の繰返し単位の種類等は特に限定されず、また、上記繰返し単位(1-1)の含有量は、繰返し単位の種類等にもよるが、全繰返し単位に対して、通常、5～90モル%、好ましくは10～80モル%、特に好ましくは10～60モル%、更に好ましくは10～50モル%である。上記繰返し単位(1-1)の含有率が10モル%未満では、レジストの溶剤への溶解性、基板に対する密着性、レジストの現像性等が低下する傾向がある。一方、90モル%を超えると、レジストパターンの解像性が低下する傾向がある。

【0018】

他の繰返し単位としては、例えば、下記一般式(III)及び(IV)で表される繰返し単位が挙げられる。

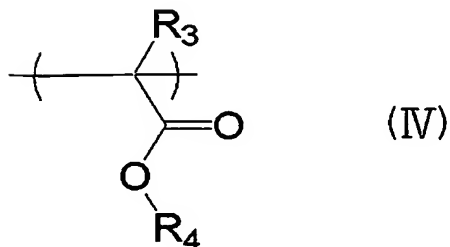
【0019】

【化15】



(式中、 R_2 は1価の有機基を示し、 n は0～2の整数を示す。)

【化16】

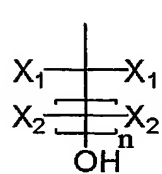


(式中、 R_3 は水素原子、メチル基、炭素数 1～4 のヒドロキシアシル基、又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基等を示し、 R_4 は 1 価の有機基を示す。)

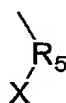
【0020】

上記一般式 (I I I) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (2)」という。) を構成する 1 価の有機基 R_2 としては特に限定されないが、例えば、下記の一般式 (2-1) ～ (2-4) に示される有機基が挙げられる。

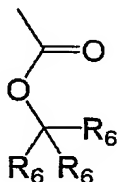
【化 17】



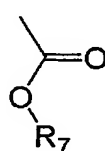
(2-1)



(2-2)



(2-3)



(2-4)

(有機基 (2-1) 中の X_1 及び X_2 は、互いに独立に水素原子、フッ素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、又は炭素数 1～4 のフッ素化アルキル基を示し、 n は 0～5 の整数を示す。有機基 (2-2) 中の R_5 は、直鎖状、分岐状又は環状骨格を有する 2 価の有機基を示し、その場合、 X は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であるか、あるいは R_5 はなくてもよく、その場合、 X はカルボキシル基又はシアノ基を示す。有機基 (2-3) 中の R_6 は、互いに独立に炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは炭素数 1～4 のアルキル基又はその誘導体を示す。有機基 (2-4) 中の R_7 は炭素数 1～6 のアルキル基又はその誘導体、炭素数 5～10 のシクロアルキル基又はその誘導体、炭素数 4～20 の 1 価の多環型脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは、ラクトン環を有する基を示す。)

【0021】

上記繰り返し単位 (2) において、置換基 R_2 が上記有機基 (2-1) である場合、 X_1 及び X_2 がアルキル基であるときのその例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。また、 X_1 及び X_2 が

フッ素化アルキル基であるときのその例としては、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基等が挙げられる。上記X₁としては、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましく、上記X₂としては、水素原子、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。従って、上記有機基(2-1)としては、1位で主鎖と結合するとすれば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシメチル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル基、1, 1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル基、1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシメチル基、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル基、2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル基が好ましい。

【0022】

上記繰り返し単位(2)において、置換基R₂が上記有機基(2-2)である場合、上記置換基R₂を構成するR₅としては、これが存在する場合、メチレン基、及びエチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカンに由来する2価の有機基；アダマンタンに由来する2価の有機基；ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタンに由来する2価の有機基；テトラシクロ[6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.]ドデカンに由来する2価の有機基等が挙げられる。これらのうち、メチレン基、エチレン基、アダマンタンに由来する2価の有機基、ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタンに由来する2価の有機基が好ましい。

上記の場合の有機基(2-2)を構成するXとしては、水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基が挙げられる。これらのうち、水素原子、ヒドロキシル基、ニトロ基が好ましい。

また、上記有機基(2-2)におけるR₅がない場合、上記Xがそのまま置換基R₂となり、その例としては、カルボキシル基、シアノ基が挙げられる。

【0023】

従って、上記有機基(2-2)としては、酸素原子に結合する残基として表記

すると、水素原子、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカ-4-イル基、カルボキシル基、カルボキシルメチル基、2-カルボキシルエチル基、3-カルボキシルプロピル基、3-カルボキシアダマンタン-1-イル基、5(6)-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、9(10)-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカ-4-イル基、シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、3-シアノアダマンタン-1-イル基、5(6)-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、9(10)-シアノテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカ-4-イル基等が挙げられる。

【0024】

上記繰り返し単位(2)において、置換基R₂が上記有機基(2-3)である場合、更に置換基R₆が脂環式炭化水素基であるときのその例としては、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。また、その誘導体としては、結合している水素原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基(即ち、=O基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

【0025】

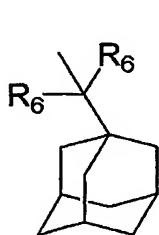
また、置換基 R_6 がアルキル基であるときのその例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、 t -ブチル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、 $=O$ 基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。これらの置換基のうち、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基が好ましい。

【0026】

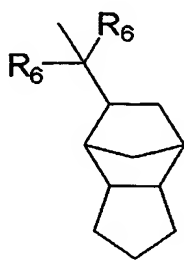
尚、上記有機基（2-3）における各置換基 R_6 は、3つすべてが同じものであってもよいし、3つのうちの2つが同じであってもよいし、3つすべて異なるものであってもよい。

3つのうちの2つが同じであって、残り1つの置換基 R_6 が、脂環式炭化水素基である場合の有機基（2-3）としては、以下に示す基が挙げられる。

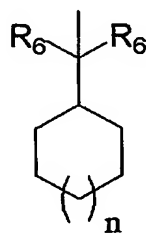
【化18】



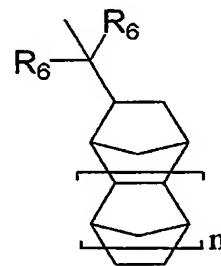
(6-1)



(6-2)



(6-3)



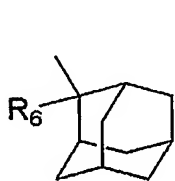
(6-4)

（上記置換基（6-3）及び（6-4）において、 n は0～2の整数を示す。）

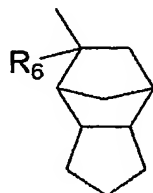
【0027】

また、上記有機基(2-3)は、2つの置換基 R_6 が互いに結合して、両者を併せて炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基又はその誘導体となったものであってもよい。その例としては、以下に示す基が挙げられる。

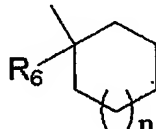
【化19】



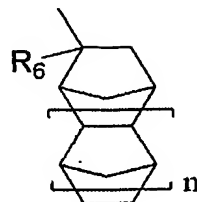
(6-5)



(6-6)



(6-7)



(6-8)

(上記置換基(6-7)及び(6-8)において、 n は0~2の整数を示す。)

上記構造を有する基としては、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン等からなる基等が挙げられる。

【0028】

従って、上記有機基(2-3)としては、エステル基の酸素原子に結合する残基として $-C(R_6)_3$ の形で表記すると、

t-ブチル基、3-メチル-3-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基等のトリアルキルメチル基；

2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル基、8-エチル

ー4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカン-8-イル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロペンチル基、2-エチルシクロペンチル基、2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-メチル-5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-メチル-5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチル-5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチル-5 (6) -シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル基、4-メチル-9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル基、4-メチル-9 (10) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-9 (10) -シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル基等のアルキルシクロアルキル基;

1-シクロペンチル-1-メチルエチル基、1-シクロヘキシル-1-メチルエチル基、1-シクロヘプチル-1-メチルエチル基、1-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチル基、1-トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカ-8-イル-1-メチルエチル基、1-テトラシクロ [7. 5. 2. 1. 0 2, 7] ドデカ-4-イル-1-メチルエチル基、1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル基、1-(2 (3) -ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(3 (4) -ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(3 (4) -ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチル基、1-(5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル)-1-メチルエチル基、1-(4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカ-8-イル)-1-メチルエチル基、1-(9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカ-4-イル)-1

ーメチルエチル基、1ー(3ーヒドロキシアダマンタンー1ーイル)ー1ーメチルエチル基、1ー(2(3)ーシアノシクロペンチル)ー1ーメチルエチル基、1ー(3(4)ーシアノシクロヘキシル)ー1ーメチルエチル基、1ー(3(4)ーシアノシクロヘプチル)ー1ーメチルエチル基、1ー(5(6)ーシアノビスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーイル)ー1ーメチルエチル基、1ー(4ーシアノトリシクロ[5.2.1.0²,6]デカー8ーイル)ー1ーメチルエチル基、1ー(9(10)ーシアノテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカー4ーイル)ー1ーメチルエチル基、1ー(3ーシアノアダマンタンー1ーイル)ー1ーメチルエチル基等のジアルキルシクロアルキルメチル基；

1, 1ージシクロペンチルエチル基、1, 1ージシクロヘキシルエチル基、1, 1ージシクロヘプチルエチル基、1, 1ージビスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーイルエチル基、1, 1ージトリシクロ[5.2.1.0²,6]デカー8ーイルエチル基、1, 1ージ(テトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカー4ーイル)エチル基、1, 1ージアダマンタンー1ーイルエチル基、1, 1ージ(2(3)ーヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1, 1ージ(3(4)ーヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1, 1ージ(3(4)ーヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1, 1ージ(5(6)ーヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーイル)エチル基、1, 1ージ(4ーヒドロキシトリシクロ[5.2.1.0²,6]デカー8ーイル)エチル基、1, 1ージ(9(10)ーヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカー4ーイル)エチル基、1, 1ージ(3ーヒドロキシアダマンタンー1ーイル)エチル基、1, 1ージ(2(3)ーシアノシクロペンチル)エチル基、1, 1ージ(3(4)ーシアノシクロヘキシル)エチル基、1, 1ージ(3(4)ーシアノシクロヘプチル)エチル基、1, 1ージ(5(6)ーシアノビスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーイル)エチル基、1, 1ージ(4ーシアノトリシクロ[5.2.1.0²,6]デカー8ーイル)エチル基、1, 1ージ(9(10)ーシアノテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7.]ドデカー4ーイル)エチル基、1, 1ージ(3ーシアノアダマンタンー1ーイル)エチル基等のアルキルジシクロアルキルメチル基；

等が挙げられる。

【0029】

上記例示した有機基のうち、*t*-ブチル基、2-メチル-2-プロピル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン-8-イル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル基、4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル基、4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル基、1-シクロヘキシル-1-メチルエチル基、1-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチル基、1-トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ-8-イル-1-メチルエチル基、1-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル-1-メチルエチル基、1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル基、1-(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチルエチル基、1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル基、1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチル基、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエチル基、1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ-8-イルエチル基、1, 1-ジ(テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル)エチル基、1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチル基が好ましい。

【0030】

上記繰り返し単位 (2) において、置換基 R₂ が上記有機基 (2-4) である場合、上記置換基 R₂ を構成する置換基 R₇ がアルキル基であるときのその例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基

、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、メチル基、エチル基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。

【0031】

上記置換基R₂を構成する置換基R₇がシクロアルキル基であるときのその例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等が挙げられる。これらの置換基のうち、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子をヒドロキシル基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の1種以上に置換した基等が挙げられる。

【0032】

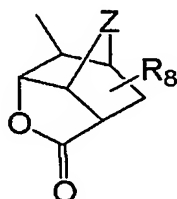
また、置換基R₂を構成する置換基R₇が多環型脂環式炭化水素基であるとき

のその例としては、アダマンタン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、7, 7-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカン等の多環型脂環式炭化水素に由来する基が挙げられる。これらの置換基のうち、アダマンタン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、7, 7-ジメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカンに由来する基が好ましい。また、その誘導体としては、結合している水素原子を上記例示した官能基等の 1 種以上に置換した基等が挙げられる。

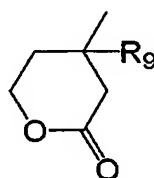
【0033】

更に、上記置換基 R₂ を構成する置換基 R₇ は、以下に示すラクトン環を有する基であってもよい。

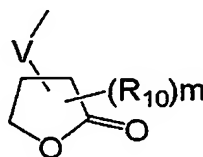
【化20】



(7-1)



(7-2)



(7-3)

(上記置換基 (7-1) において、置換基 R₈ は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルコキシル基を示し、Z は、メチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、又は硫黄原子を示す。上記置換基 (7-2) において、置換基 R₉ は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルコキシル基を示す。n は 0～2 の整数を示す。上記置換基 (7-3) において、置換基 R₁₀ は、水素原子、炭素数 1～5 のアルキル基、又は炭素数 1～5 のアルコキシル基を示し、V はメチレン基を示す。また、m は 0～4 の整数を示す。)

【0034】

上記置換基 (7-1) を構成する置換基 R₈、上記置換基 (7-2) を構成する置換基 R₉ 及び置換基 (7-3) を構成する置換基 R₁₀ に用いられるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブ

チル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基等が挙げられる。また、上記置換基(7-1)を構成する置換基R₈、上記置換基(7-2)を構成する置換基R₉及び置換基(7-3)を構成する置換基R₁₀に用いられるアルコキシル基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基等が挙げられる。

尚、上記置換基(7-1)を構成するZは存在しない場合であってもよい。また、上記置換基(7-3)を構成するVは存在しない場合であってもよい。

【0035】

従って、上記有機基(2-4)の好ましい例としては、エステル基の酸素原子に結合する残基として表記すると、

メチル基、エチル基、n-プロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン-1-イル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル基、7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプター-1-イル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカ-8-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-4-イル基等のアルキル基；

5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナ-2-イル基、9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナ-2-イル基、7-オキソ-6-オキサービスクロ[3.2.1]オクター-4-イル基、2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサービスクロ[3.2.1]オクター-4-イル基、2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、

2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル基、3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル基、4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル基等のラクトン環を有する基等が挙げられる。

【0036】

ここに、繰り返し単位 (2) を与える単量体の例を以下に挙げる。

5-ヒドロキシメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (3-ヒドロキシプロピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1, 1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5- (2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

【0037】

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-プロピルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-オクチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (5 (6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (9 (10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸、

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-酢酸、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-エタンカルボン酸、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-プロピオン酸、5-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2-シアノエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(3-シアノプロピル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、

【0038】

ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 t-ブチルエステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチル-2-プロピル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (3-エチル-3-ブチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチルアダマンタン-2-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-エチルアダマンタン-2-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン-8-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン-8-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-メチルシクロペンチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-エチルシクロペンチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-メチルシクロヘキシル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (1-エチルシクロヘキシル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-エチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

—5—カルボン酸 (4—メチルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ—4—イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (4—エチルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ—4—イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—シクロヘキシル—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—イル—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ—8—イル—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ—4—イル—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—アダマンタン—1—イル—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—(2(3)—ヒドロキシシクロペンチル)—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—(3(4)—ヒドロキシシクロヘキシル)—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—(3(4)—ヒドロキシシクロヘプチル)—1—メチルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1—(3—ヒドロキシアダマンタン—1—イル)—1—メチルエチル基、1, 1—ジシクロヘキシルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1, 1—ジビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—イルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1, 1—ジトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ—8—イルエチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1, 1—ジ(テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ—4—イル) エチル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—エン—5—カルボン酸 (1, 1—ジアダマンタン—1—イルエチル) エステル、

【0039】

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸メチルエステル、
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸エチルエステル、ビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 n-プロピルエステル
、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロペンチルエ
ステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロヘキ
シルエステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (ア
ダマンタン-1-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-
5-カルボン酸 (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、ビシク
ロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (7, 7-ジメチルビシク
ロ [2. 2. 1] ヘプター-1-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
-2-エン-5-カルボン酸 (トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカー-8-
イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (テ
トラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカー-4-イル) エス
テル;

【0040】

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (5-オキソ-4
-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 0³, 7] ノナ-2-イル) エステル、ビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (9-メトキシカルボ
ニル-5-オキソ-4-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 0³, 7] ノナ-2
-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸
(7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-4-イル) エステ
ル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-メトキシ
カルボニル-7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-4-イ
ル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2
-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘ
プト-2-エン-5-カルボン酸 (4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン
-4-イル) エステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボ
ン酸 (4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、ビシ
クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (4-プロピル-2-オ

キソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル) エステル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 (4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル) エステル、9-ヒドロキシメチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (3-ヒドロキシプロピル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (1, 1-フルオロ-1-ヒドロキシメチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシメチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシメチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9- (2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-

(2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、

【0041】

テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-メチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-ブチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-ヘキシルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-オクチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5 (6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (9 (10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-酢酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-エタンカルボン酸、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-プロピオン酸、9-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-シアノメチルテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-(2-シアノエチル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、9-(3-シアノプロピル) テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン、

【0042】

テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-

カルボン酸 t-ブチルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチル-2-プロピル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (3-エチル-3-ブチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチルアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-エチルアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン-8-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン-8-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-メチルシクロペンチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-エチルシクロペンチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-メチルシクロヘキシル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1-エチルシクロヘキシル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデ

カー 4-エン-9-カルボン酸 (4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-シクロヘキシル-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカー 8-イル-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-イル-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジシクロヘキシルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカー 8-イルエチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジ (テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー 4-

ーイル) エチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチル) エステル、

【0043】

テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸メチルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸エチルエステル、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-カルボン酸 n-プロピルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロペンチルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロヘキシルエステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (アダマンタン-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (7, 7-ジメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプター-1-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (トリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカ-8-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-イル) エステル;

【0044】

テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5-オキソ-4-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 03, 7] ノナ-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 03, 7] ノナ-2-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-4-イル)

エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサ-ビシクロ [3. 2. 1] オクタ-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 (3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル) エステル、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0²,

7.] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチル) エステル等。

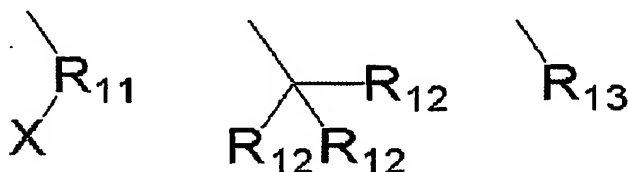
【0045】

上記一般式(I V)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(3)」という。)を構成する置換基 R_3 としては、上記繰り返し単位(1)において置換基 R_1 として例示したものを挙げるができる。

【0046】

また、上記繰り返し単位(3)を構成する置換基 R_4 としては、例えば、以下に示す有機基が挙げられる。

【化21】



(4-1)

(4-2)

(4-3)

(有機基(4-1)中の R_{11} は、直鎖状、分岐状又は環状骨格を有する2価の有機基を示し、その場合、 X は水素原子、ヒドロキシル基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基又はアミノ基であるか、あるいは R_{11} はなくてもよく、その場合、 X はカルボキシル基又はシアノ基を示す。有機基(4-2)中の R_{12} は、互いに独立に炭素数4~20の脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは炭素数1~4のアルキル基又はその誘導体を示す。有機基(4-3)中の R_{13} は炭素数1~6のアルキル基又はその誘導体、炭素数5~10のシクロアルキル基又はその誘導体、炭素数4~20の多環型脂環式炭化水素基又はその誘導体、あるいは、ラクトン環を有する基を示す。)

【0047】

上記有機基(4-1)中の置換基 R_{11} としては、上記有機基(2-2)において R_5 として例示したものを挙げるができる。この R_{11} としては、特に前記の一般式(I-4)で表される繰り返し単位(1-4)を形成することができるA、即ち、炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基あるいはアル

キレン基（メチレン基、エチレン基、プロピレン基等）、又は炭素数4～20の1価あるいは2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体であることが好ましい。

【0048】

上記有機基（4-2）中の置換基 R_{12} としては、上記有機基（2-3）において、置換基 R_6 として例示したものを挙げることができる。この置換基 R_{12} としては、特に前記の一般式（I-2）で表される繰り返し単位（1-2）を形成することができる置換基、即ち、 R_{1c} であることが好ましい。前記の一般式（I-2）における各々の R_{1c} は互いに独立に炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基を示し、且つ（1） R_{1c} のうちの少なくとも1つは炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基であるか、（2）いずれか2つの R_{1c} が互いに結合して、それぞれが結合している炭素原子も含めて炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素環もしくはその誘導体を形成し、他の R_{1c} が炭素数4～20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体、又は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基である。 R_{12} が前記の R_{1c} であり、且つそれらが上記（1）又は（2）のような構成であることがより好ましい。また、上記一般式（I-2）中の $C(R_{1c})_3$ は1-アルキル-1-シクロアルキル基、2-アルキル-2-アダマンチル基、（1-アルキル-1-アダマンチル）アルキル基、又は（1-アルキル-1-ノルボルニル）アルキル基であることが好ましい。

樹脂[A]が繰り返し単位（1-1）と繰り返し単位（1-2）とを含有する場合、それらの含有割合は特に限定されないが、樹脂[A]を構成する全繰り返し単位の合計を100モル%とした場合に、繰り返し単位（1-1）の含有割合は40～90モル%、好ましくは40～80モル%、より好ましくは60～80モル%である。この繰り返し単位（1-1）の含有割合が40モル%未満では、現像性が低下し、現像欠陥が発生し易くなる傾向がある。一方、90モル%を超えると、レジストとしての解像性能が低下する傾向がある。更に、このように繰り返し単位（1-1）が多量に含有される場合は、樹脂[A]はラクトン骨格に由来する官能基を有さないことが好ましい。繰り返し単位（1-1）が多量に含

有される場合に樹脂 [A] がラクトン骨格に由来する官能基を有すると、レジスト溶剤への溶解性が低下するとともにパターンが膨潤し易くなる傾向がある。

【0049】

また、上記有機基 (4-3) 中の置換基 R_{13} としては、上記有機基 (2-4) において、置換基 R_7 として例示したものを挙げることができる。この置換基 R_{13} としては、特に前記の一般式 (I-3) で表される繰り返し単位 (1-3) を形成することができるラクトン骨格に由来する官能基であることが好ましい。

樹脂 [A] が繰り返し単位 (1-1)、繰り返し単位 (1-2) 及び繰り返し単位 (1-3) を含有する場合、即ち、樹脂 [A] がラクトン骨格に由来する官能基を含有するときは、それらの含有割合は特に限定されないものの、繰り返し単位 (1-1) の含有量はラクトン骨格に由来する官能基を含有しないときに比べて少量であることが好ましい。具体的には、樹脂 [A] を構成する全繰り返し単位の合計を 100 モル%とした場合に、繰り返し単位 (1-1) の含有割合は 5~25 モル%、好ましくは 5~20 モル%である。この繰り返し単位 (1-1) の含有割合が 5 モル%未満では、レジストとしての解像性能が低下する傾向がある。一方、25 モル%を超えると、パターンが膨潤し易く、崩れ易くなる傾向がある。

【0050】

ここに、繰り返し単位 (3) を与える単量体の例を以下に挙げる。

(メタ) アクリル酸ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-3-ヒドロキシプロピルエステル、1-(メタ) アクリル酸-1-フロオロ-1-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-1, 1-フルオロ-1-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2, 2-ジトリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチルエステル、

【0051】

(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸-3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7.]ドデカ-4-イル、(メタ) アクリル酸カルボキシルメチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-カルボキシルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-3-カルボキシルプロピルエステル、(メタ) アクリル酸-3-カルボキシアダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5(6)-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9(10)-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7.]ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸シアノメチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-2-シアノエチルエステル、1-(メタ) アクリル酸-3-シアノプロピルエステル、(メタ) アクリル酸-3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸-5(6)-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9(10)-シアノテトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7.]ドデカ-4-イルエステル、

【0052】

(メタ) アクリル酸-t-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチル-2-プロピルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチル-2-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-エチル-2-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-3-エチル-3-ブチルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-エチルアダマンタン-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-8-メチルトリシクロ[5.2.1.0², 6]デカン-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸-8-エチルトリシクロ[5.2.1.0², 6]デカン-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸-1-メチルシクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-エチルシクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-メチルシクロヘキシルエステ

ル、(メタ) アクリル酸-1-エチルシクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-エチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-メチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-エチル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-1-シクロヘキシル-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-トリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ-8-イル-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-(2(3)-ヒドロキシシクロペンチル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-(3(4)-ヒドロキシシクロヘプチル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1-メチルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1, 1-ジシクロヘキシルエチルエステル、1, 1-ジビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1, 1-ジトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカ-8-イルエチルエステル、(メタ) アクリル酸-1, 1-ジ(テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7.] ドデカ-4-イル) エチルエステル、(メタ) アクリル酸-1, 1-ジアダマンタン-1-イルエチルエステル、

【0053】

(メタ) アクリル酸メチルエステル、(メタ) アクリル酸エチルエステル、(メタ) アクリル酸n-プロピルエステル、(メタ) アクリル酸シクロペンチルエステル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルエステル、(メタ) アクリル酸アダマンタン-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-7, 7-ジメチルビスシクロ [2.

2. 1] ヘプター-1-イルエステル、(メタ) アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0 2, 6] デカー-8-イルエステル、(メタ) アクリル酸テトラシクロ [6. 2. 1. 1 3, 6. 0 2, 7.] ドデカー-4-イルエステル;

【0054】

(メタ) アクリル酸-5-オキソ-4-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 0 3, 7] ノナー-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサートリシクロ [4. 2. 1. 0 3, 7] ノナー-2-イルエステル、(メタ) アクリル酸-7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサービシクロ [3. 2. 1] オクター-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イルエステル、(メタ) アクリル酸-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸-3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル、(メタ) アクリル酸-4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イルメチルエステル等。

【0055】

上記繰り返し単位 (2) 及び (3) として例示した繰り返し単位は、上記樹脂 [A] 中に1種のみが含まれるものであってもよいし、2種以上が含まれるもの

であってもよい。

【0056】

また、上記繰り返し単位(2)及び／又は(3)の含有量の合計は、繰り返し単位(2)及び／又は(3)の種類等にもよるが、全繰り返し単位に対して、通常、80モル%以下、好ましくは70モル%以下、更に好ましくは60モル%以下である。この場合、上記繰り返し単位(2)及び／又は(3)の含有量の合計が80モル%を超えると、レジストの密着性や現像性が低下するとともに現像欠陥を低減する効果が低下する傾向がある。また、樹脂[A]がラクトン骨格に由来する官能基を有する場合は、上記繰り返し単位(2)及び／又は(3)の含有量の合計は却って多いほうが好ましく、70モル%以上、特に80モル%以上、更にはそれ以上に多量であってもよい。

【0057】

上記樹脂[A]を構成する単量体単位としては、更に、以下の単量体から形成される単量体単位等が挙げられる。

例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；

(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物；

N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；

クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類；

等の単官能性単量体や、

メチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)

アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、2,5-ジメチル-2,5-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,8-オクタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,3-ビス(2-ヒドロキシプロピル)ベンゼンジ(メタ)アクリレート、1,2-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ)アクリレート等の多官能性単量体等が挙げられる。

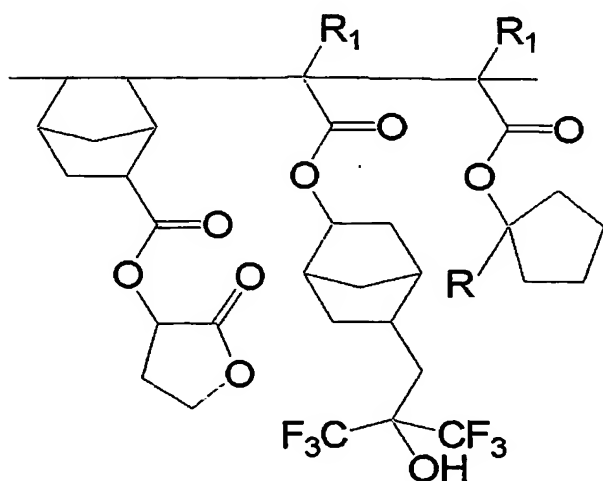
これらの繰り返し単位は、1種のみが含まれるものであってもよいし、2種以上が含まれるものであってもよい。

また、これらの繰り返し単位の含有量は、全繰り返し単位に対して、通常、20モル%以下、好ましくは10モル%以下である。

【0058】

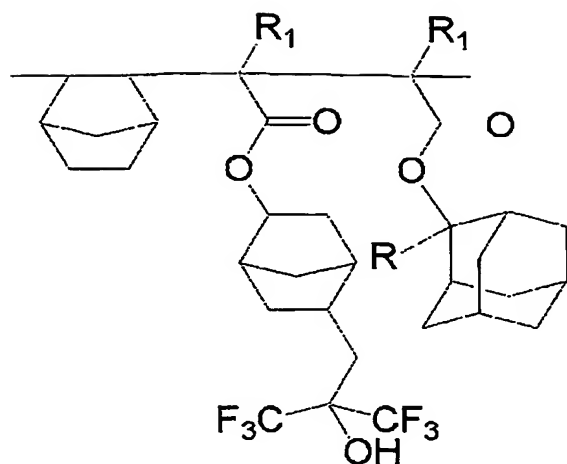
本発明に関わる樹脂〔A〕としては、以下のような単量体単位を有するものが例示されるが、単量体単位の構成順序及び含有割合等は特に限定されない。

【化22】



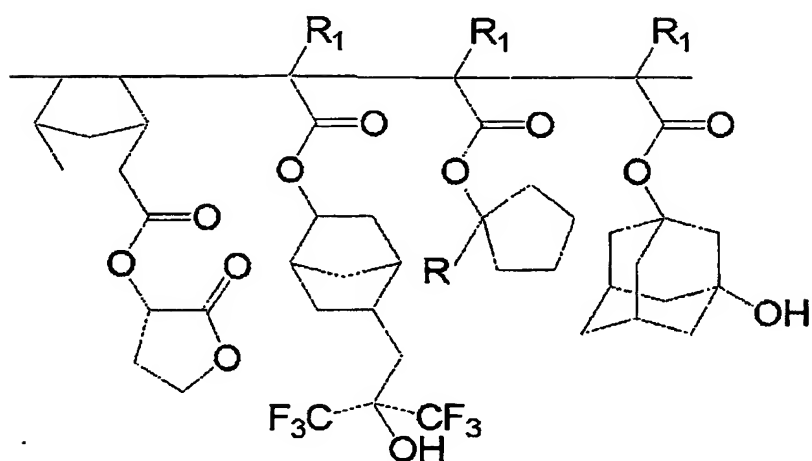
【0059】

【化 2 3】



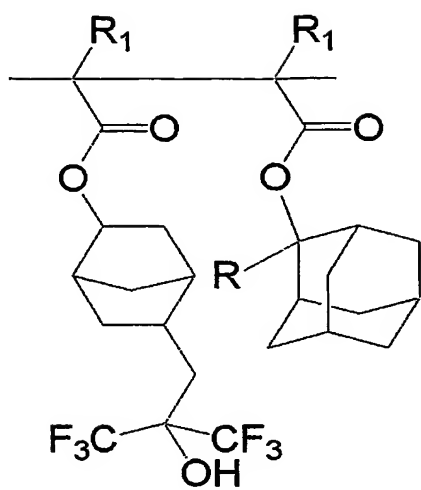
【0060】

【化 2 4】



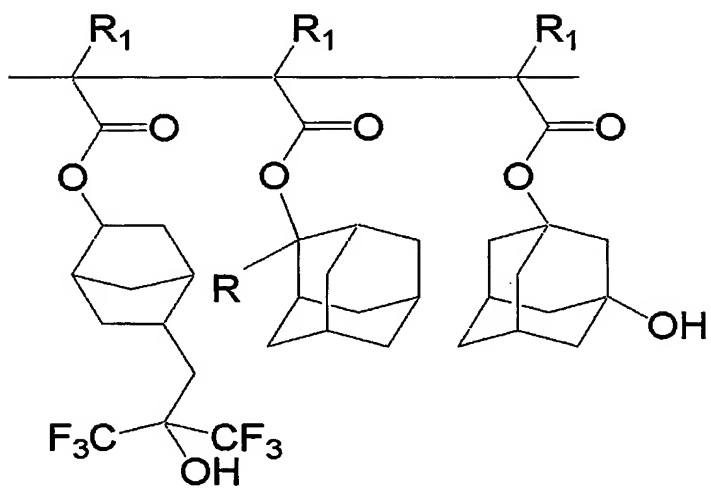
【0061】

【化 25】



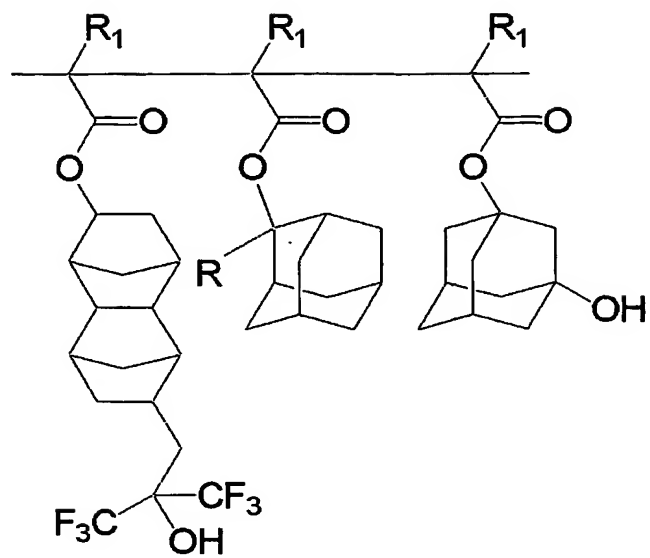
【0062】

【化 26】



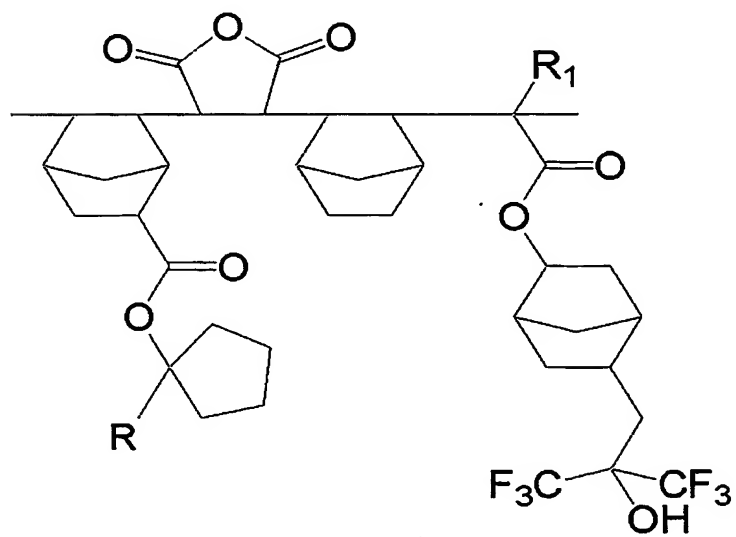
【0063】

【化 27】



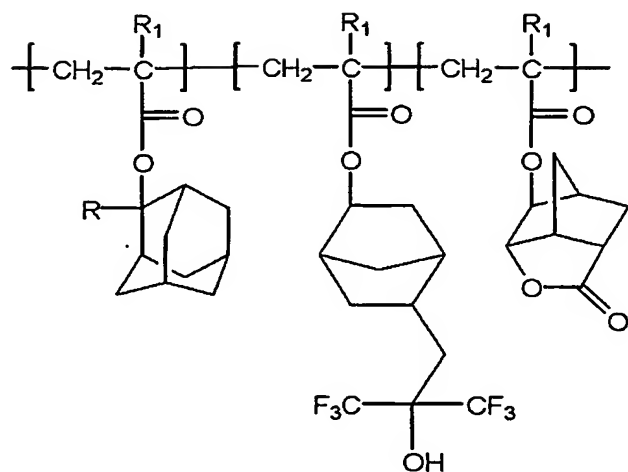
【0064】

【化 28】



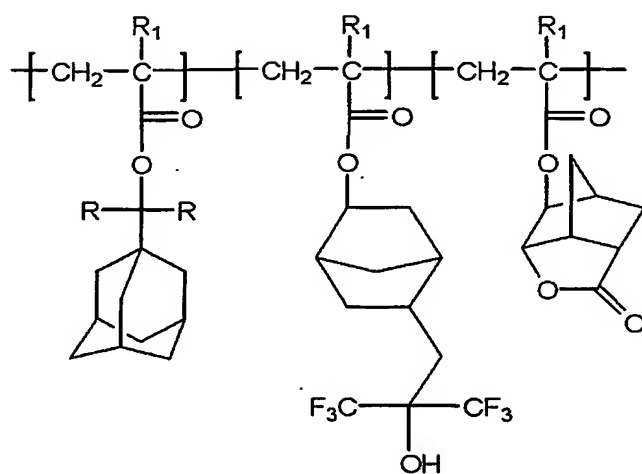
【0065】

【化 29】



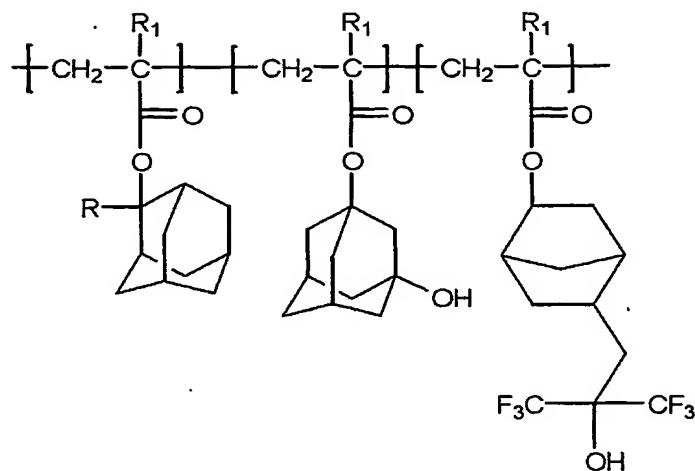
【0066】

【化 30】



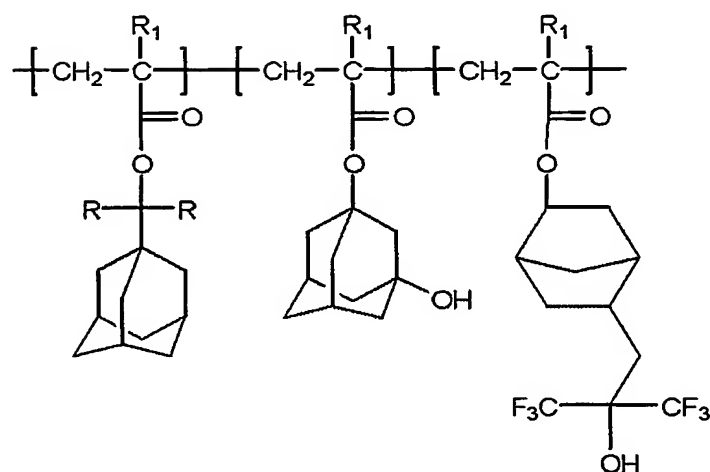
【0067】

【化 3 1】



【0068】

【化 3 2】



(上記すべての式において、 R_1 は、水素原子、メチル基、炭素数 1～4 のヒドロキシアルキル基、又は炭素数 1～4 のパーフルオロアルキル基を示し、 R はメチル基又はエチル基を示す。)

【0069】

本発明に関わる樹脂〔A〕のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (以下、「 M_w 」という。) は、通常、1,000～300,000、好ましくは 2,000～200,000、更に好ましくは 3,000～100,000 である。 M_w が 1,000 未満では

、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方、300,000を超えると、レジストとしての現像性が低下する傾向がある。

また、上記 M_w と、GPCにより同時に求められる数平均分子量（以下、「 M_n 」という。）との比（ M_w/M_n ）は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

本発明の感放射線性樹脂組成物に用いられる樹脂〔A〕は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0070】

樹脂〔A〕は、例えば、各繰り返し単位を与える単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。

上記重合に使用される溶媒としては、例えば、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -ノナン、 n -デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、ブromoヘキサン類、ジクロロエタン類、ヘキサメチレンジブロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸 n -ブチル、酢酸 i -ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸エステル類； γ -ブチrolakton等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げられる。これらの溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0071】

また、上記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～100℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間

である。

【0072】

本発明に関わる樹脂〔A〕は、純度が高いことが好ましく、ハロゲン、金属等の不純物の含有量が少ないだけでなく、残留する単量体やオリゴマー成分が既定値以下、例えばHPLCによる分析で0.1質量%以下等、であることが好ましい。これによって、樹脂〔A〕を含有する本発明の感放射線性樹脂組成物から得られるレジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等を更に改善することができるだけでなく、液中異物や感度等の経時変化がないレジストを提供することができる。

従って、上記のような方法で得られた樹脂〔A〕の精製方法として、以下の方法が挙げられる。金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて重合溶液中の金属を吸着させる方法、蓚酸、スルホン酸等の酸性水溶液で重合溶液を洗浄することで金属をキレート状態にして除去する方法等が挙げられる。また、残留する単量体やオリゴマー成分を規定値以下に除去する方法としては、水洗や適切な溶媒を組み合わせることにより残留する単量体やオリゴマー成分を除去する液々抽出法、特定の分子量以下のもののみを抽出除去する限外濾過等の溶液状態での精製方法、重合溶液を貧溶媒へ滴下することで樹脂を貧溶媒中に凝固させることにより残留する単量体等を除去する再沈澱法、濾別した樹脂スラリー貧溶媒で洗浄する等の固体状態での精製方法等が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせてもよい。

【0073】

2. 感放射線性酸発生剤〔B〕

本発明の感放射線性樹脂組成物に含有される感放射線性酸発生剤〔B〕（以下、「酸発生剤〔B〕」という。）は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線による露光により酸を発生する物質である。

上記酸発生剤〔B〕は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂〔A〕中に存在するアルキルアダマンチル基、*t*-ブチル基、テトラヒドロピラニル基等の酸解離性基を解離させる。その結果、レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンが形成される。上記酸発生剤〔B〕

は母核と、発生する酸とからなる。

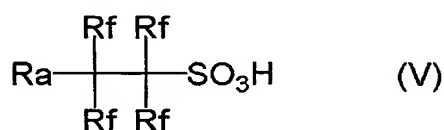
【0074】

2-1. 発生する酸

発生する酸としては、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、イミド化合物等が挙げられる。具体的には、下記一般式 (V) ~ (IX) で表される化合物である。

【0075】

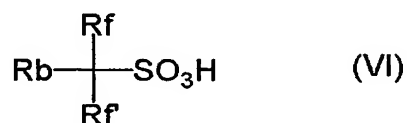
【化33】



(式中、R a は水素原子、フッ素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 1 ~ 20 のフッ化アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状のフッ化炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基及び該環状のフッ化炭化水素基は置換基を有してもよい。R f はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を示す。)

【0076】

【化34】



(式中、R b は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状の炭化水素基、又は炭素数 3 ~ 20 の環状のフッ化炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基及び該環状のフッ化炭化水素基は置換基を有してもよい。R f はフッ素原子又はトリフルオロメチル基を、R f' は水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基を示す。)

【0077】

【化 35】



(式中、 R_s は炭素数 1～20 のアルキル基、又は炭素数 3～20 の環状の炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基は置換基を有してもよい。)

【0078】

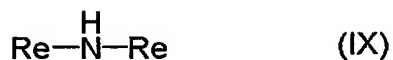
【化 36】



(式中、 R_c は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 1～20 のフッ化アルキル基、炭素数 3～20 の環状の炭化水素基、又は炭素数 3～20 の環状のフッ化炭化水素基を示し、該環状の炭化水素基及び該環状のフッ化炭化水素基は置換基を有してもよい。)

【0079】

【化 37】



(式中、 Re は R_g-SO_2 -基又は R_g-CO -基を示し、 R_g は上記 R_a と同様の基を示す。)

【0080】

上記一般式 (V) を構成する置換基 R_a 、一般式 (VI) を構成する置換基 R_b 、一般式 (VII) を構成する置換基 R_s 、一般式 (VIII) を構成する置換基 R_c 、及び一般式 (IX) を構成する置換基 Re に含まれる置換基 R_g がそれぞれアルキル基である場合、これらは直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。その例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、 n

ーヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基等が挙げられる。

上記一般式 (V) を構成する置換基 R_a 、一般式 (V I I I) を構成する置換基 R_c 、及び一般式 (I X) を構成する置換基 R_e に含まれる置換基 R_g がそれぞれフッ化アルキル基である場合、これらは直鎖状でもよいし、分岐状でもよい。その例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピル基、ヘプタフルオロ-*i*-プロピル基、ノナフルオロ-*n*-ブチル基、ノナフルオロ-*i*-ブチル基、ノナフルオロ-*sec*-ブチル基、ノナフルオロ-*t*-ブチル基、パーフルオロ-*n*-ペンチル基、パーフルオロ-*n*-ヘキシル基、パーフルオロ-*n*-ヘプチル基、パーフルオロ-*n*-オクチル基等が挙げられる。

【0081】

上記一般式 (V) を構成する置換基 R_a 、一般式 (V I) を構成する置換基 R_b 、一般式 (V I I) を構成する置換基 R_s 、一般式 (V I I I) を構成する置換基 R_c 、及び一般式 (I X) を構成する置換基 R_e に含まれる置換基 R_g がそれぞれ環状の炭化水素基である場合、脂環式炭化水素基でもよいし、芳香環を含む炭化水素基でもよい。その例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、ベンジル基、ナフチル基等が挙げられる。また、上記一般式 (V) を構成する置換基 R_a 、一般式 (V I) を構成する置換基 R_b 、一般式 (V I I I) を構成する置換基 R_c 、及び一般式 (I X) を構成する置換基 R_e に含まれる置換基 R_g がそれぞれ環状のフッ化炭化水素基である場合、脂環式炭化水素基でもよいし、芳香環を含む炭化水素基でもよい。この環状のフッ化炭化水素基としては、上記例示した環状の炭化水素基に結合している水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換されたものが挙げられる。

【0082】

上記環状の炭化水素基及び環状のフッ化炭化水素基に更に置換基を有する場合のその置換基としては、フェニル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ [6. 2. 1. 1³,

6. 02, 7.] ドデカン-4-イル基、アダマンタン-1-イル基、カンファ-基及びその置換誘導体等が挙げられる。

【0083】

従って、上記一般式 (V) で表される酸の具体的な例としては、直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類、2位に脂環式骨格を有する2-脂環式骨格置換体等を挙げることができる。

直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類としては、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸等が挙げられる。

【0084】

2位に脂環式骨格を有する2-脂環式骨格置換体としては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸類、1-トリフルオロメチル-1, 2, 2-トリフルオロエタンスルホン酸類、2-トリフルオロメチル-1, 1, 2-トリフルオロエタンスルホン酸類、1, 2-ジトリフルオロメチル-1, 2-ジフルオロエタンスルホン酸類、1, 1-ジトリフルオロメチル-2, 2-ジフルオロエタンスルホン酸類、2, 2-ジトリフルオロメチル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸類等が挙げられる。

【0085】

更に、2位に脂環式骨格を有する、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸類としては、2-シクロブチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-シクロペンチル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-シクロヘキシル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-フェニル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1, 2,

2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2,5-ジフルオロフェニル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2,6-ジフルオロフェニル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(3,5-ジフルオロフェニル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(3,6-ジフルオロフェニル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-ナフタレン-1-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-ナフタレン-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(テトラシクロ[6.2.1.1³.6.0²,7]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³.6.0²,7]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³.6.0²,7]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-アダマンタン-1-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(1-アダマンチル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-アダマンタン-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、2-(3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。

【0086】

上記一般式 (V I) で表される酸の具体的な例としては、直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類、1 位あるいは 2 位に脂環式骨格を有する脂環式骨格置換体等が挙げられる。

直鎖状あるいは分岐状のフッ化アルキルスルホン酸類としては、1-フルオロエタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-ブタンスルホン酸、1-フルオロ-n-オクタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-n-オクタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-n-オクタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-プロパンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-ブタンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-n-オクタンスルホン酸等が挙げられる。

【0087】

1 位あるいは 2 位に脂環式骨格を有する脂環式骨格置換体としては、1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸類、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸類、1-モノフルオロメタンスルホン酸類、1-モノフルオロエタンスルホン酸類、1-トリフルオロメチルメタンスルホン酸類、1-トリフルオロメチルエタンスルホン酸類、1, 1-ジトリフルオロメチルメタンスルホン酸類、1, 1-ジトリフルオロメチルエタンスルホン酸類等の脂環式骨格置換体等が挙げられる。

【0088】

1 位に脂環式骨格を有する 1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸類としては、1-シクロブチル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-シクロペンチル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-シクロヘキシル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-フェニル-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(2, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロメタンスルホン

酸、1-(2,5-ジフルオロフェニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(2,6-ジフルオロフェニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(3,4-ジフルオロフェニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(3,5-ジフルオロフェニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(3,6-ジフルオロフェニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(ナフタレン-1-イル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(ナフタレン-2-イル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(5-ヒドロキシ-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(6-ヒドロキシ-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(2-7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-テトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカン-4-イル-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカン-4-イル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカン-4-イル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-アダマンタン-1-イル-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-アダマンタン-2-イル-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸、1-(3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)-1,1-ジフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。

【0089】

また、2位に脂環式骨格を有する1,1-ジフルオロエタンスルホン酸類としては、2-シクロブチル-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-シクロペンチル-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-シクロヘキシル-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-フェニル-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。

ルホン酸、2-(2, 3-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(3, 4-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(3, 5-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(3, 6-ジフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(ナフタレン-1-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(ナフタレン-2-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(5-ヒドロキシ-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(6-ヒドロキシ-2-ビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(2-7, 7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプチル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-テトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7]ドデカン-4-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7]ドデカン-4-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7]ドデカン-4-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-アダマンタン-1-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-アダマンタン-2-イル-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、2-(3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)-1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸等が挙げられる。

【0090】

上記一般式(VII)で表される酸の具体的な例としては、直鎖状、分岐状及び環状のアルキルスルホン酸類、芳香族スルホン酸類、10-カンファースルホン酸、あるいは置換基R_sが炭素数3~20の環状の炭化水素基又は炭素数3~

20の環状のフッ素化炭化水素基、更にはこれらの誘導体置換基であるときに-SO₃H基が結合した酸等が挙げられる。

直鎖状、分岐状及び環状のアルキルスルホン酸類としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、n-プロパンスルホン酸、n-ブタンスルホン酸、i-ブタンスルホン酸、sec-ブタンスルホン酸、t-ブタンスルホン酸、n-ペンタンスルホン酸、n-ヘキサンスルホン酸、n-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等が挙げられる。

また、芳香族スルホン酸類としては、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

【0091】

上記一般式(VIII)で表される酸の具体的な例としては、酢酸、n-プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、1,1-シクロブタンジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,1-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,1-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2-ノルボルナンカルボン酸、2,3-ノルボルナンジカルボン酸、ノルボルニル-2-酢酸、1-アダマンタンカルボン酸、1-アダマンタン酢酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジ酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸、置換基R_cが炭素数3~20の環状の炭化水素基又は炭素数3~20の環状のフッ素化炭化水素基、更にはこれらの誘導体置換基であるときに-COOH基が結合した酸等が挙げられる。

【0092】

上記一般式(IX)で表される酸の具体的な例としては、N,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、N,N-ビス(ペンタフルオロエタンス

ルホニル) イミド酸、N, N-ビス (ヘプタフルオロー n-プロパンスルホニル) イミド酸、N, N-ビス (ノナフルオロー n-ブタンスルホニル) イミド酸、N, N-ビス (パーフルオロー n-オクタンスルホニル) イミド酸、N, N-ビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオロー n-プロパンスルホニル) イミド酸、N, N-ビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオロー n-ブタンスルホニル) イミド酸、N, N-ビス (1, 1, 2, 2-テトラフルオロー n-オクタンスルホニル) イミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ペンタフルオロエタンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ヘプタフルオロー n-プロパンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル-N-ノナフルオロー n-ブタンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル-N-ヘプタフルオロー n-プロパンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル-N-ノナフルオロー n-ブタンスルホニルイミド酸、N-ヘプタフルオロー n-プロパンスルホニル-N-ノナフルオロー n-ブタンスルホニルイミド酸、置換基 R_e が炭素数 3 ~ 20 の環状の炭化水素基又は炭素数 3 ~ 20 の環状のフッ素化炭化水素基、更にはこれらの誘導体置換基であるときに -NH- 基が結合した酸等が挙げられる。

【0093】

2-2. 母核

上記一般式 (V) ~ (IX) で表される酸を発生する母核としては、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等が挙げられる。

【0094】

母核となるオニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩 (テトラヒドロチオフエニウム塩を含む)、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩が挙げられる。

上記ヨードニウム塩としては、ジフェニルヨードニウム塩、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム塩、ジ (p-トルイル) ヨードニウム塩、ジ (3, 4-ジメチルフェニル) ヨードニウム塩、4-ニトロフェニル・フェニルヨード

ニウム塩、ジ(3-ニトロフェニル)ヨードニウム塩、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ(4-クロロフェニル)ヨードニウム塩、ジ(4-トリフルオロメチルフェニル)ヨードニウム塩、ビフェニレンヨードニウム塩、ジ(2-ナフチル)ヨードニウム塩、2-クロロビフェニレンヨードニウム塩等が挙げられる。

【0095】

上記スルホニウム塩としては、トリフェニルスルホニウム塩、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-tert-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、トリ(4-メトキシフェニル)スルホニウム塩、ジ(4-メトキシフェニル)・p-トルイルスルホニウム塩、フェニル・ビフェニレンスルホニウム塩、(4-フェニルチオフェニル)・ジフェニルスルホニウム塩、4,4'-ビス(ジフェニルスルホニオフェニル)スルフィド塩等のアリールスルホニウム塩；

ジシクロヘキシルメチルスルホニウム塩、ジメチルシクロヘキシルスルホニウム塩、トリシクロヘキシルスルホニウム塩等の(シクロ)アルキルスルホニウム塩；

シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル・メチル・(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム塩、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(2-ナフタレン-2-イル-2-オキソエチル)テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(2-オキソ-*n*-ブチル)テトラヒドロチオフェニウム塩等の2-オキソスルホニウム塩；

1-(ナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(ナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-シアノナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム塩、1-(4-シアノナフタレン-1-イル)ジエチルスルホニウム塩、1-(4-ニトロナフタレン-1-イル)ジメチルスルホニウム

塩、1-(4-ニトロナフタレン-1-イル) ジエチルスルホニウム塩、1-(4-メチルナフタレン-1-イル) ジメチルスルホニウム塩、1-(4-メチルナフタレン-1-イル) ジエチルスルホニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) ジメチルスルホニウム塩、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) ジエチルスルホニウム塩等のジアルキル・ナフタレン-1-イルスルホニウム塩；

等が挙げられる。

【0096】

上記アリールチオフエニウム塩としては、1-(4-メトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-エトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-[4-(1-メトキシエトキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフエニウム塩、1-[4-(2-メトキシエトキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-n-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-i-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-n-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-t-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロフランオキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフエニウム塩、1-[4-(2-テトラヒドロピランオキシ) ナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフエニウム塩、1-(4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフエニウム塩、4-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオ

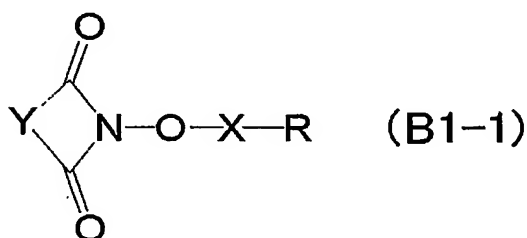
ニアトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン塩、(4-エトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン塩、1-[4-(ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) オキシナフタレン-1-イル] テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-エトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム塩等が挙げられる。

【0097】

上記スルホニミド化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (B1-1) で表される化合物が挙げられる。この化合物は、下記一般式 (B1-2) で表される母核と発生する酸とがスルホニルオキシ結合あるいはエステル結合することによって形成されるものである。

【0098】

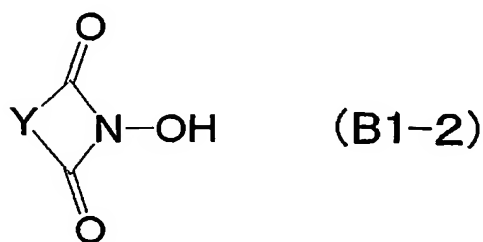
【化38】



(式中、Rは上記一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表した発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、Yは2価の有機基を示す。)

【0099】

【化39】



(Yは2価の有機基を示す。)

【0100】

上記一般式 (B 1-1) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xはスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R' (但し、R'はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。) で示され、対応する発生する酸の構造にR及びR'は依存する。

また、上記一般式 (B 1-1) 及び (B 1-2) を構成するYとしては特に限定されないが、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基等のアルキレン基；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン等のシクロアルカン又は有機脂環構造に由来する2価の有機基等が挙げられる。

【0101】

スルホンイミド化合物を形成する上記一般式 (B 1-2) で表される母核としては、N-ヒドロキシスクシンイミド、N-ヒドロキシジフェニルマレイミド、N-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシ-7-オキサビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシナフチルイミド、N-ヒドロキシフタルイミド等が挙げられる。

【0102】

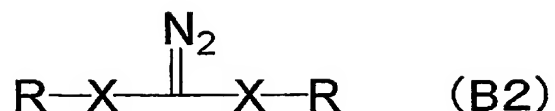
上記スルホン化合物としては、 β -ケトスルホン、 β -スルホニルスルホンや、これらの α -ジアゾ化合物等が挙げられる。

また、上記スルホン酸エステル化合物としては、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等が挙げられる。

【0103】

上記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式 (B 2) で表される化合物が挙げられる。

【化 4 0】



(式中、Rは上記一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)及び(IX)で表された発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示す。)

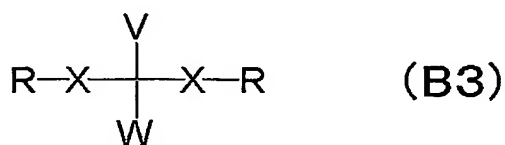
【0104】

上記一般式(B2)において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xはスルホニル基を示し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R' (但し、R'はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。)で表され、対応する発生する酸の構造にR及びR'は依存する。

【0105】

上記ジスルホニルメタン化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式(B3)で表される化合物を挙げられる。

【化 4 1】



(式中、Rは上記一般式(V)、(VI)、(VII)、(VIII)及び(IX)で表された発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、V又はWはアリール基であるか、あるいはVとWが互いに連結して少なくとも1個の不飽和結合を有する単環又は多環を形成しているか、あるいはVとWが互いに連結して下記一般式(B4)で表される基を形成する。)

【0106】

上記一般式(B3)において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、Xは

スルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、Xはカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、XはN-R'（但し、R'はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。）で示され、対応する発生する酸の構造にR及びR'は依存する。

【0107】

【化42】



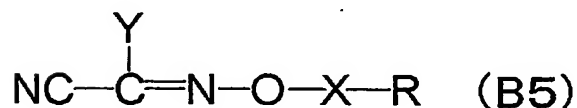
（式中、V'及びW'は互いに同一でも異なってもよく、複数存在するV'及びW'は互いに同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を示すか、あるいは同一又は異なる炭素原子に結合したV'とW'が互いに連結して炭素単環構造を形成しており、kは2～10の整数である。）

【0108】

上記オキシムスルホネート化合物としては特に限定されないが、例えば、下記一般式（B5）及び一般式（B6）で表される化合物が挙げられる。

【0109】

【化43】



（式中、Rは上記一般式（V）、（VI）、（VII）、（VIII）及び（IX）で表された発生する酸の骨格を示し、Xは発生する酸に由来する結合基を示し、Yは1価の有機基を示す。）

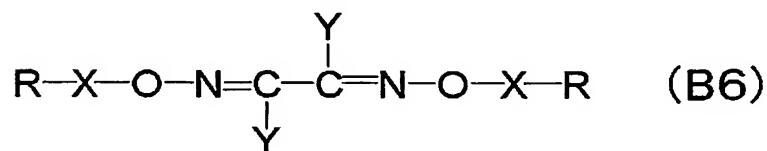
【0110】

上記一般式 (B 5) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、X はスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、X はカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、X は N-R' (但し、R' はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。) で示され、対応する発生する酸の構造に R 及び R' は依存する。

上記一般式 (B 5) を構成する Y としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等が挙げられる。

【0111】

【化 4 4】



(式中、R は互いに独立に上記一般式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 及び (IX) で表された発生する酸の骨格を示し、X は発生する酸に由来する結合基を示し、Y は互いに独立に 1 価の有機基を示す。)

【0112】

上記一般式 (B 6) において、例えば、発生する酸がスルホン酸の場合、X はスルホニル基を表し、発生する酸がカルボン酸の場合、X はカルボニル基を示す。また、発生する酸がイミド酸の場合、X は N-R' (但し、R' はスルホニル基含有有機基又はカルボニル基含有有機基を示す。) で示され、対応する発生する酸の構造に R 及び R' は依存する。

上記一般式 (B 6) を構成する Y としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等が挙げられる。

【0113】

上記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス (ベンゼン) スルホニルヒドラジン、ビス (p-トルエン) スルホニルヒドラジン、ビス (トリフルオロメタン) スルホニルヒドラジン、ビス (ノナフルオロ-n-ブタン) スルホニルヒドラジン、ビス (n-プロパン) スルホニルヒドラジン、ベンゼンスル

ホニルヒドラジン、p-トルエンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルヒドラジン、ノナフルオローn-ブタンスルホニルヒドラジン、n-プロパンスルホニルヒドラジン、トリフルオロメタンスルホニルp-トルエンスルホニルヒドラジン等を挙げることができる。

【0114】

2-3. 酸発生剤〔B〕の例

以上より、上記発生する酸と上記母核とからなる酸発生剤〔B〕の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-イル)エタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-テトラシクロ〔6.2.1.1³, 6.0², 7〕ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-(9(10)-ヒドロキシ-3-テトラシクロ〔6.2.1.1³, 6.0², 7〕ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ヘプタフルオローn-プロパンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス(ノナフルオローn-ブタンスルホニル)イミデート、ジフェニルヨードニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネート、

【0115】

ビス(4-t-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネー

ト、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2- (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2- (9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (ヘプタフルオローn-プロパンスルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (ノナフルオローn-ブタンスルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネート、

【0116】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロー2

- (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2- (9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム N, N-ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム N, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム N, N-ビス (ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム N, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 4-トリフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウム 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、

【0117】

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・ (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・ (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・ (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・ (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム 2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・ (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・ (2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム 2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³,

6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムベンゼンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル・シクロヘキシル・(2-オキソシクロヘキシル) スルホニウムカンファースルホネート、

【0118】

1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(2-ナフタレン

ー1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム2-(8(9)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(2-ナフタレン-1-イル-2-オキソエチル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0119】

1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブ

タンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロ
チオフェニウムパーフルオロー n -オクタンスルホネート、1-(4-ヒドロキ
シナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2.
1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、
1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム1,
1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2.
1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン
-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13
, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオ
フェニウム2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6
. 02, 7] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフ
ェニウム N , N -ビス(トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1-(4
-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N -ビス
(ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタ
レン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N -ビス(ヘプタフルオロー
 n -プロパンスルホニル) イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-
イル) テトラヒドロチオフェニウム N , N -ビス(ノナフルオロー n -ブタン
スルホニル) イミデート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒ
ドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウム4-トリフ
ルオロベンゼンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テ
トラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(4
-ヒドロキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4,
5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-ヒドロキシナフタレ
ン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0120】

1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート、1-(4- n -ブトキシナフタレン-1-イ

ル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオローn-オクタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム1,1,2,2-テトラフルオロー2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカン-4-イル-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³,6.0²,7]ドデカン-4-イル)-1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(ヘプタフルオローn-プロパンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN,N-ビス(ノナフルオローn-ブタンスルホニル)イミデート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2,4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2,3,4,5,6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0121】

(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカントリフルオロメタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンノナフルオロ-n-ブタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンパーフルオロ-n-オクタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンN, N-ビス(トリフルオロメタンズルホニル) イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンN, N-ビス(ペンタフルオロエタンズルホニル) イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンズルホニル) イミデート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカンN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンズルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムベンゼンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカン4-トリフルオロベンゼンズルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) -4-

チオニアトリシクロ [5. 2. 1. 0², 6] デカン 2, 4-ジフルオロベンゼン
スルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ
[5. 2. 1. 0², 6] デカン 2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼン
スルホネート、(4-n-ブトキシナフタレン-1-イル)-4-チオニアトリシクロ
[5. 2. 1. 0², 6] デカンカンファースルホネート、

【0122】

1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム
トリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ
フェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタン
スルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒ
ドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-
ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2-ビシ
クロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒ
ドロチオフェニウム 1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシ
ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホネート、1-(3, 5-
ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2-テ
トラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テ
トラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ
フェニル) テトラヒドロチオフェニウム 2-(9(10)-ヒドロキシテ
トラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テ
トラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ
フェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N-ビス(トリフルオ
ロメタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシ
フェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N-ビス(ペンタフル
オロエタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロ
キシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N-ビス(ヘプタフル
オロ-n-プロパンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-
ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N, N-ビス(ノ
ナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1-(3,

5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼン
スルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒド
ロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメ
チルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオ
ロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル)
テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスル
ホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチ
オフェニウムカンファースルホネート、

【0123】

1-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウ
ムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシフ
ェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタンスルホネート、
1-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム
パーフルオローn-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ブト
キシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3,
5-ジメチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム1, 1, 2
, 2-テトラフルオロー2-(5 (6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘ
プト-2-イル) エタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシ
フェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³,
6. 0², 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチ
オフェニウム2-(9 (10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1³,
6. 0², 7] ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、1-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロ
チオフェニウムN, N-ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミデート、1
-(3, 5-ジメチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN
, N-ビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジ
メチルー4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ヘ

プタフルオロー n -プロパンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム N , N -ビス(ノナフルオロー n -ブタンスルホニル) イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム4-トリフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0124】

N -(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(ノナフルオロー n -ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(パーフルオロー n -オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(2-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-イル)エタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(2-テトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1³, 6.0², 7]ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(ベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) スクシンイミド、 N -(カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、

【0125】

N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2- (5 (6) -ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2- (9 (10) -ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

【0126】

N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオロ-n-オクタンスル

ホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-(5(6)-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル) エタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-(9(10)-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(カンファースルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、
等が挙げられる。

【0127】

これらのうち、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1.

13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン
スルホネート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス (ノナフルオローn-
ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウムカンファースルホネ-
ート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタン
スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオローn-
ブタン
スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオローn-
オクタン
スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-ビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタ
ン
スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウム2-テトラシク
ロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-
テトラフルオロエタン
スルホネート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニ
ウムN, N-ビス (ノナフルオローn-ブタン
スルホニル) イミデート、ビス (4-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムカンファースルホネ-
ート、

【0128】

トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタン
スルホネート、トリフェニルス
ルホニウムノナフルオローn-ブタン
スルホネート、トリフェニルスルホニウム
パーフルオローn-オクタン
スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-ビ
シクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタ
ン
スルホネート、トリフェニルスルホニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13
, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタ
ン
スルホネート、トリフェニルスルホニウムN, N-ビス (ノナフルオローn-ブタ
ン
スルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネ-
ート、

【0129】

1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム
トリフルオロメタン
スルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イ
ル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオローn-ブタン
スルホネート、1-
 (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフ
ルオローn-オクタン
スルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-

イル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0130】

1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムカンファースルホネート、

【0131】

N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニル

オキシ) スクシンイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド

【0132】

N- (トリフルオロメタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ノナフルオローn-ブタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (パーフルオローn-オクタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2-テトラシクロ [6. 2. 1. 13, 6. 02, 7] ドデカン-4-イル-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンズルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等が好ましい。

上記酸発生剤 [B] は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。

【0133】

本発明の感放射線性樹脂組成物中の上記酸発生剤 [B] の含有量は、上記樹脂 [A] 100質量部に対して、通常、0.1~20質量部、好ましくは0.1~15質量部、より好ましくは0.1~10質量部である。このような含有量とすることにより、レジストとしての感度及び現像性を十分に確保することができる。また、上記酸発生剤 [B] の含有量が0.1質量部未満では、感度及び現像性が低下する傾向があり、一方、10質量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンが得られ難くなる傾向がある。

【0134】

3. 添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、各種添加剤を含有させることができる。なかでも、露光により酸発生剤 [B] から生じる酸のレジスト被膜中の拡散現象

を制御し、非露光領域における不必要な化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤〔C〕を配合することが好ましい。

上記酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。

【0135】

上記含窒素有機化合物としては特に限定されないが、下記一般式 (X) で表される化合物、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。

【化45】



(式中、各Rは互いに独立に水素原子、置換あるいは非置換の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、置換あるいは非置換のアリール基、又は置換あるいは非置換のアラルキル基を示し、Xは2価の有機基を示し、nは0～2の整数を示す。

)

【0136】

上記一般式 (X) を構成する置換基Rに官能基を有する場合、その例としては、ヒドロキシル基等が挙げられる。これらは1種のみあるいは2種以上が結合したものであってもよい。

【0137】

上記一般式 (X) において、n=0の場合を「含窒素化合物 (a)」とする。また、n=1～2の場合を「含窒素化合物 (b)」とする。更に、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物や重合体を「含窒素化合物 (c)」とする。

【0138】

上記含窒素化合物 (a) としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ (シクロ) アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、

ジー n -オクチルアミン、ジー n -ノニルアミン、ジー n -デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類; トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリ- n -ペンチルアミン、トリ- n -ヘキシルアミン、トリ- n -ヘプチルアミン、トリ- n -オクチルアミン、トリ- n -ノニルアミン、トリ- n -デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類; アニリン、 N -メチルアニリン、 N , N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2, 6-ジメチルアニリン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類が挙げられる。

【0139】

上記含窒素化合物(b)としては、例えば、エチレンジアミン、 N , N , N' , N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N , N , N' , N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼンテトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等が挙げられる。

【0140】

また、上記含窒素化合物(c)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等が挙げられ

る。

【0141】

上記一般式 (X) で表される化合物以外の酸拡散制御剤 [C] として用いられる、上記 4 級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。

【0142】

上記アミド基含有化合物としては、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-オクチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-ノニルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジ-*n*-デシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラ-*t*-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-*t*-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-*t*-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-*t*-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等の N-*t*-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物；ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0143】

上記ウレア化合物としては、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等が挙げられる。

上記含窒素複素環化合物としては、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ペリジン、3-ペリジノー1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等が挙げられる。

【0144】

これらの含窒素有機化合物のうち、アミド基含有化合物、含窒素複素環化合物が好ましい。アミド基含有化合物としてはN-tert-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物が好ましく、含窒素複素環化合物としてはイミダゾール類が好ましい。また、上記含窒素有機化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0145】

上記酸拡散制御剤〔C〕の配合量は、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、0.001～15質量部、好ましくは0.01～10質量部、更に好ましくは0.01～5質量部である。このような配合量とすることにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性が更に向上する。また、レジストとしての解像度が更に向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間（PED）の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性

に極めて優れた組成物が得られる。

尚、上記酸拡散制御剤〔C〕の配合量が15質量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。一方、0.001質量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法安定性が低下するおそれがある。

【0146】

本発明の感放射線性樹脂組成物中の樹脂〔A〕、酸発生剤〔B〕及び酸拡散制御剤〔C〕の好ましい含有割合は、以下の通りである。即ち、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、上記酸発生剤〔B〕が0.1～20質量部、上記酸拡散制御剤〔C〕が0.001～15質量部、好ましくは上記酸発生剤〔B〕が0.1～15質量部、上記酸拡散制御剤〔C〕が0.01～10質量部、より好ましくは上記酸発生剤〔B〕が0.1～10質量部、上記酸拡散制御剤〔C〕が0.01～5質量部である

【0147】

本発明の感放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等を更に改善する作用を示す添加剤を配合することができる。この添加剤は、酸解離性官能基を含有するものであってもよいし、含有しないものであってもよい。その例としては、1-アダマンタンカルボン酸t-ブチル、1-アダマンタンカルボン酸t-ブトキシカルボニルメチル、1-アダマンタンカルボン酸 α -ブチロラクトンエステル、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*t*-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブチル、1-アダマンタン酢酸t-ブトキシカルボニルメチル、1,3-アダマンタンジ酢酸ジ-*t*-ブチル、2,5-ジメチル-2,5-ジ(アダマンチルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；

デオキシコール酸t-ブチル、デオキシコール酸t-ブトキシカルボニルメチル、デオキシコール酸2-エトキシエチル、デオキシコール酸2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；

リトコール酸 n -ブチル、リトコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸ジプロピル、アジピン酸ジ n -ブチル、アジピン酸ジ n -ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類；等が挙げられる。これらのうち、1-アダマンタンカルボン酸 n -ブチル、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ n -ブチル、1-アダマンタン酢酸 n -ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ（アダマンチルカルボニルオキシ）ヘキサン、デオキシコール酸 n -ブチル、デオキシコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 n -ブチル、リトコール酸 n -ブトキシカルボニルメチル、アジピン酸ジ n -ブチルが好ましい。また、これらは 1 種単独であるいは 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0148】

上記添加剤の配合量は、上記樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは1～30質量部である。上記添加剤の配合量が50質量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0149】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤のいずれをも用いることができ、これらのうち、ノニオン系界面活性剤が好ましい。その例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n -オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n -ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等が挙げられる。そのほか、以下商品名で、KP341（信越化学工業社製）、ポリフローNo. 75, 同No. 95（共栄社化学社製）、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352（トーケムプロダクツ社製）、メガファックスF171, 同F173（大日本イン

キ化学工業社製)、フロラードFC430, 同FC431 (住友スリーエム社製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106 (旭硝子社製) 等が挙げられる。上記界面活性剤は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

また、上記界面活性剤の配合量は、樹脂〔A〕及び酸発生剤〔B〕の合計100質量部に対して、通常、2質量部以下、好ましくは0.001~2質量部である。

【0150】

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。その例としては、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等が挙げられる。また、これらは1種単独であるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

上記増感剤の配合量は、樹脂〔A〕100質量部に対して、通常、50質量部以下、好ましくは1~20質量部である。

【0151】

本発明の感放射線性樹脂組成物に配合される、更に他の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等が挙げられる。

【0152】

4. 溶剤

本発明の感放射線性樹脂組成物は、樹脂〔A〕、酸発生剤〔B〕等を溶剤等に溶解したものとすることができる。この溶剤としては、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状あるいは分岐状のケトン類；

シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコール

モノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*i*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*sec*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ-*t*-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

【0153】

2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸*n*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*i*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*sec*-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸*t*-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；

3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類；

【0154】

n-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル等のアルキレングリコールモノアルキルエーテル等；

トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤；

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸n-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等が挙げられる。

【0155】

これらのうち、直鎖状あるいは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、γ-ブチロラクトンが好ましい。また、上記溶剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0156】

5. 組成物の製造

本発明の感放射線性樹脂組成物は、一般に、全成分の全固形分濃度が、通常、3～50質量%、好ましくは5～25質量%となるように、各成分を溶剤に溶解させた後、例えば孔径0.2 μm程度のフィルターでろ過することによって得られる。

【0157】

6. レジストパターン形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。

上記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤〔B〕から発生した

酸の作用によって、樹脂〔A〕中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基に代表されるアルカリ可溶性の官能基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去され、ポジ型のレジストパターンが得られる。

【0158】

6-1. レジストパターンの形成

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成する際には、組成物を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の塗布手段によって、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、塗膜を形成し、場合により予め加熱処理（以下、「PB」という。）を行った後、所定のレジストパターンが形成されるように該塗膜を露光させる。その際に使用される放射線としては、紫外線、KrFエキシマレーザー（波長248nm）、ArFエキシマレーザー（波長193nm）、F₂エキシマレーザー（波長157nm）、EUV（極紫外線、波長13nm等）等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線等が挙げられる。これらのうち、遠紫外線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に応じて、適宜選定される。

【0159】

高精度の微細パターンを安定して形成するために、通常、露光後に加熱処理（以下、「PEB」という。）が行われる。このPEBにより、樹脂〔A〕中の酸解離性官能基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、温度は30～200℃、好ましくは50～170℃であり、時間は0.1～5分、好ましくは0.2～3分である。

本発明の感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、特公平6-12452号公報等を開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておいてもよい。また、環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、特開平5-188598号公報等を開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けておいてもよい。

次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンが形成される。

【0160】

6-2. 現像

現像に使用される現像液としては特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種が溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。上記アルカリ性化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

また、上記アルカリ性水溶液中のアルカリ性化合物の濃度は、通常、10質量%以下である。この場合、上記アルカリ性化合物の濃度が10質量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0161】

また、上記現像液には、有機溶媒を添加することもできる。この例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル *i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサンジオール、1, 4-ヘキサンジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸 *n*-ブチル、酢酸 *i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド等が挙げられる。これらの有機溶媒は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0162】

上記有機溶媒の配合量は、有機溶媒を配合する前の現像液100質量部に対して、通常、100質量部以下、好ましくは0.01～20質量部である。上記有機溶媒の配合量が100質量部を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。

【0163】

上記現像液には、更に界面活性剤等を適量添加することもできる。
なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像した後、水で洗浄して乾燥することが好ましい。

【0164】

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて得られるレジストは、実施例に記載された方法によって測定される感度が 270 J/m^2 以下、好ましくは 260 J/m^2 以下であり、エッチング耐性が0.8～1.0であり、現像欠陥が10個以下である。

【0165】

【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。

【0166】

1. 各種測定方法

本実施例において用いた各測定方法及び評価方法は、以下の通りである。

(1) 樹脂〔A〕の重量平均分子量 M_w

東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXLを2本、G3000HXLを1本、G4000HXLを1本）を直結して用い、流速 1.0 mL/分 、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度 40°C の条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。

(2) 放射線透過率

組成物を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、 130°C に保持したホッ

トプレート上で60秒間PBを行って膜厚0.34 μm のレジスト被膜を作製した。このレジスト被膜の波長193 nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0167】

(3) 感度

実施例1～14及び比較例1の場合

ウエハー表面に膜厚820 ÅのARC25 (Brewer Science社製) 膜を形成したシリコンウエハー (ARC25) を用い、組成物を基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、各表に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34 μm のレジスト被膜に、ニコン社製ArFエキシマレーザー露光装置 (開口数0.55) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、各表に示す条件でPEBを行った後、濃度2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16 μm のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【0168】

実施例15～22及び比較例2の場合

ウエハー表面に770 ÅのARC29A (日産化学社製) 膜を形成した基板を用い、組成物を基板上にスピコートにより塗布し、ホットプレート上にて、各表に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.20 μm のレジスト被膜に、ニコン社製フルフィールド縮小投影露光装置S306C (開口数0.75) を用い、マスクパターンを介して露光した。その後、各表に示す条件でPEBを行った後、濃度2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅110 nmのライン・アンド・スペースを1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

【0169】

(4) 解像度

最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

(5) ドライエッチング耐性

組成物をシリコンウエハー上にスピコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ のレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置「Pinnacle 8000」を用い、エッチングガスを CF_4 とし、ガス流量 $75\ \text{sccm}$ 、圧力 $2.5\ \text{mTorr}$ 、出力 $2,500\ \text{W}$ の条件でドライエッチングを行った。エッチング速度を測定し、比較例 1 の組成物を用いて得られた被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

【0170】

(6) パターン形状

実施例 1～14 及び比較例 1 の場合

線幅 $0.16\ \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン (1L1S) の方形断面の下辺寸法 L_b と上辺寸法 L_a とを走査型電子顕微鏡により測定し、 $0.85 \leq L_a/L_b \leq 1$ を満足し、且つパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とし、 $0.85 > L_a/L_b$ のとき、パターン形状が“テーパー状”とする。その他の露光装置を使用した場合は、線幅 $0.22\ \mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンにて判断した。

【0171】

実施例 15～22 及び比較例 2 の場合

線幅 $110\ \text{nm}$ ($0.11\ \mu\text{m}$) のラインアンドスペースパターンに関して測定した他は、実施例 1～14 及び比較例 1 の場合と同様にして判断した。

【0172】

(7) 現像欠陥

光学顕微鏡により現像欠陥の有無を観察する方法、及びケー・エル・エー・テックコル (株) 製の KLA 欠陥検査装置を用いる下記方法により評価した。

アレイモードで観察して、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出されるクラスター及びアンクラスターの欠陥総数を検出した。欠陥総数の検出は、 $0.15\ \text{mm}$ 以上の欠陥を検出できるように、この装置の

感度を設定して行った。評価にあたり、上記KLA欠陥検査装置を用いる方法におけるウェハー1枚あたりの欠陥総数の12%を測定した。

【0173】

2. 樹脂〔A〕の製造

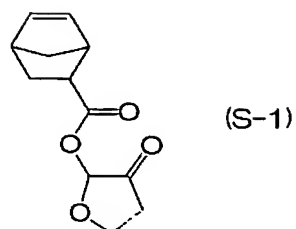
(合成例1)

以下に構造式(S-2)として示したアクリル酸-1-メチルシクロペンチルエステル18.40g(30mol%)と、以下に示す化合物(S-3)55.09g(40mol%)とを2-ブタノン73.48gに溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル7.32gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、容積500mLの三口フラスコに、以下に示す化合物(S-1)26.52g(30mol%)及び2-ブタノン26.52gを入れ、30分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に保持し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下し、更に3時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を30℃以下に冷却した。次いで、重合溶液を容積1,000mLの分液漏斗に入れ、酢酸エチル200g、メタノール150g、水200gを更に分液漏斗に入れ、5分間攪拌し、1時間静置した。その後、250gの下層を取り出した。下層の重合溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液へエバポレーターを用いて置換し、濃度39%の重合溶液200gを得た。収率は82%であった。

得られた樹脂は、Mwが7,200であり、化合物(S-1)、化合物(S-2)及び化合物(S-3)からなる繰り返し単位の含有率が28.1/31.2/39.7(mol%)の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂(A-1)とする。

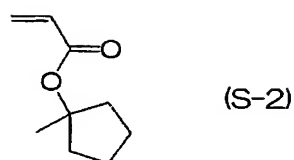
【0174】

【化 4 6】



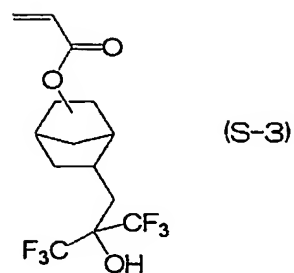
【0175】

【化 4 7】



【0176】

【化 4 8】



【0177】

(合成例 2)

アクリル酸-2-メチルアダマンタン-2-イルエステル (S-5) 28.3 g (30 mol %) と、上記化合物 (S-3) 59.48 g (40 mol %) とを 2-ブタノン 87.87 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 7.91 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、容積 500 mL の三口フラスコに、以下に示すビシクロ [2.2.1] ヘプト-2-エン (S-4) 112.13 g (30 mol %) 及び 2-ブタノン 12.13 g を入れ、30 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しな

がら 80℃に保持し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下し、更に 3 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃以下に冷却した。次いで、2-ブタノン 200 g を加えて希釈した後、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 75 g を得た。収率は 75% であった。

得られた樹脂は、Mw が 6,900 であり、化合物 (S-4)、化合物 (S-5) 及び化合物 (S-3) からなる繰り返し単位の含有率が 29.2/30.4/40.4 (mol%) の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-2) とする。

【0178】

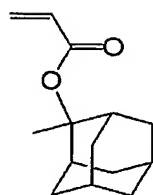
【化 49】



(S-4)

【0179】

【化 50】



(S-5)

【0180】

(合成例 3)

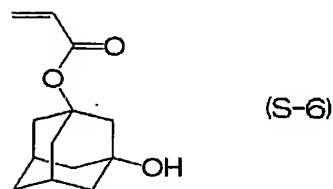
上記化合物 (S-2) 12.54 g (20 mol%) と、上記化合物 (S-3) 42.25 g (30 mol%) と、アクリル酸-3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル (S-6) 18.08 g (20 mol%) とを 2-ブタノン 72.88 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 7.49 g を加えてこれ

を溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、容積 500 mL の三つ口フラスコに、上記化合物 (S-1) 27.12 g (30 mol %) 及び 27.12 g の 2-ブタノンを入れ、30 分間窒素パージする。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に保持し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下し、更に 3 時間加熱した。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、重合溶液を容積 1,000 mL の分液漏斗に入れ、酢酸エチル 200 g、メタノール 150 g、水 200 g を更に分液漏斗に入れ、5 分間攪拌し、1 時間静置した。その後、250 g の下層を取り出した。下層の重合溶液をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液へエバポレーターを用いて置換し、濃度 40 % の重合溶液 200 g を得た。収率は 80 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 64,000 であり、化合物 (S-1)、化合物 (S-2)、化合物 (S-3) 及び化合物 (S-6) からなる繰り返し単位の含有率が 27.8 / 22.1 / 30.0 / 20.1 (mol %) の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-3) とする。

【0181】

【化 51】



【0182】

(合成例 4)

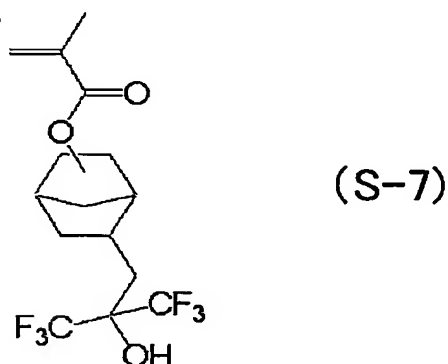
以下に示す化合物 (S-7) 65.27 g (55 mol %) と、メタクリル酸-2-メチルアダマンタン-2-イルエステル (S-8) 34.73 g (45 mol %) とをブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 3.03 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコの内部を 3

0 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 ml の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 71 g を得た。収率は 71% であった。

得られた樹脂は、Mw が 11,200 であり、化合物 (S-7) 及び化合物 (S-8) からなる繰り返し単位の含有率が 57.8/42.2 (mol%) の共重合体であった。得られた樹脂を樹脂 (A-4) とする。

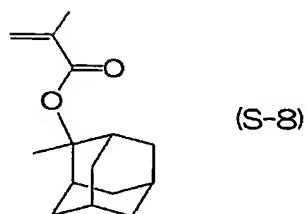
【0183】

【化 5 2】



【0184】

【化 5 3】



【0185】

(合成例 5)

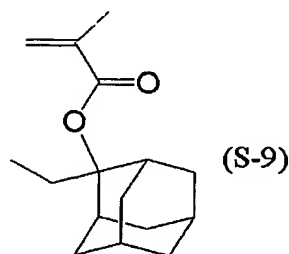
上記化合物 (S-7) 63.94 g (55 mol%) と、メタクリル酸-2-

エチルアダマンタン-2-イルエステル (S-9) 36.06 g (45 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 2.97 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 65 g を得た。収率は 65% であった。

得られた樹脂は、Mw が 10,900 であり、上記化合物 (S-7) 及び化合物 (S-9) からなる繰り返し単位の含有率が 59.9/40.1 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-5) とする。

【0186】

【化 54】



【0187】

(合成例 6)

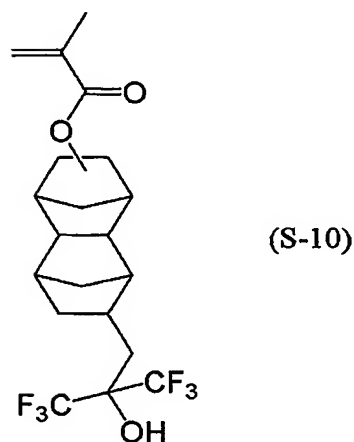
以下に示す化合物 (S-10) 67.72 g (55 mol %) と、上記化合物 (S-8) 32.28 g (45 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 2.66 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g 入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコの内部を 30 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の

速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、メタノール2,000gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、白色粉末をメタノール400gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂68gを得た。収率は68%であった。

得られた樹脂は、Mwが11,900であり、化合物(S-10)及び化合物(S-8)からなる繰り返し単位の含有率が59.9/40.1(mol%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-6)とする。

【0188】

【化55】



【0189】

(合成例7)

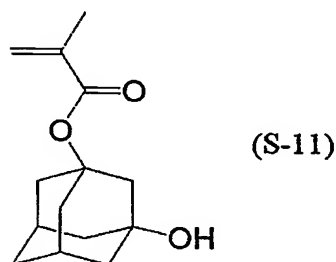
上記化合物(S-7)37.69g(25mol%)と、上記化合物(S-8)41.42g(50mol%)と、メタクリル酸-3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルエステル(S-11)20.89g(25mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル3.25gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100g入れた1,000mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分2mLの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、メタノール2,000gの中へ投

入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 69 g を得た。収率は 69 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 9,200 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-8) 及び化合物 (S-11) からなる繰り返し単位の含有率が 29.9 / 45.1 / 25.0 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-7) とする。

【0190】

【化 56】



【0191】

(合成例 8)

上記化合物 (S-10) 36.78 g (25 mol %) と、上記化合物 (S-9) 42.84 g (50 mol %) と、上記化合物 (S-11) 20.38 g (25 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 3.18 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1000 mL の三つ口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃ 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g にてスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 66 g を得た。収率は 66 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 9,400 であり、化合物 (S-10)、上記化合物

(S-9) 及び上記化合物 (S-11) からなる繰返し単位の含有率が 30.2/44.2/25.4 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-8) とする。

【0192】

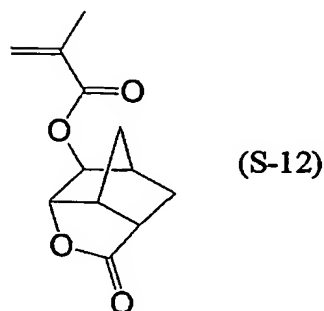
(合成例 9)

上記化合物 (S-7) 23.06 g (16 mol%) と、上記化合物 (S-8) 44.05 g (47 mol%) と、以下に示す化合物 (S-12) 32.89 g (37 mol%) とを 2-ブタノン 150 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 3.68 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g 入れた 500 mL の三口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 1.4 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により 30℃ 以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末を n-ヘプタン 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、60℃ にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 85.5 g を得た。収率は 85.5% であった。

得られた樹脂は、Mw が 12,000 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-8) 及び化合物 (S-12) からなる繰返し単位の含有率が 15.2/44.7/50.1 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-9) とする。

【0193】

【化 57】



【0194】

(合成例10)

上記化合物(S-7) 22.70 g (16 mol %) と、上記化合物(S-9) 36.18 g (37 mol %) と、上記化合物(S-12) 41.12 g (47 mol %) とを2-ブタノン150 gに溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル3.62 gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100 g入れた500 mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分1.4 mLの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン2,000 gの中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をn-ヘプタン400 gによりスラリー上で洗浄を2回繰り返した。次いで、炉別し、60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂89.9 gを得た。収率は89.9%であった。

得られた樹脂は、Mwが11,500であり、化合物(S-7)、化合物(S-9)及び化合物(S-12)からなる繰り返し単位の含有率が15.2/33.1/51.7 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-10)とする。

【0195】

(合成例11)

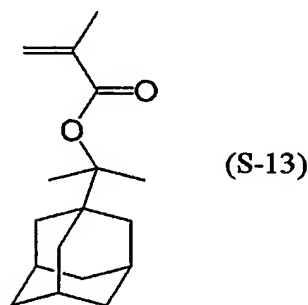
上記化合物(S-7) 22.24 g (16 mol %) と、メタクリル酸-1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチルエステル(S-13) 37.46 g (37 mol %) と、上記化合物(S-12) 40.30 g (47 mol %) とを2-ブタノン150 gに溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル3.54 gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100 g入れた500 mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分1.4 mLの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重合終了後、水冷により30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘプタン2,000

0 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末を *n*-ヘプタン 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、60℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 97.1 g を得た。収率は 97.1% であった。

得られた樹脂は、*M_w* が 18,000 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-13)、化合物 (S-12) からなる繰り返し単位の含有率が 15.1/35.3/49.6 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-11) とする。

【0196】

【化 58】



【0197】

(合成例 12)

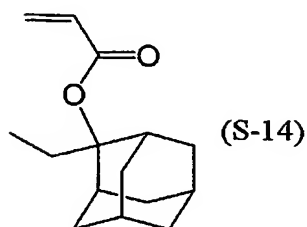
上記化合物 (S-3) 23.09 g (16 mol%) と、アクリル酸-2-エチルアダマンタン-2-イルエステル (S-14) 36.13 g (37 mol%) と、以下に示す化合物 (S-15) 40.78 g (47 mol%) とを 2-ブタノン 150 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 3.84 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g 入れた 500 mL の三つ口フラスコを 30 分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 1.4 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により 30℃ 以下に冷却した。次いで、*n*-ヘプタン 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末を *n*-ヘプタン 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、

60℃にて17時間乾燥し、白色粉末の樹脂90.5gを得た。収率は90.5%であった。

得られた樹脂は、Mwが10,600であり、化合物(S-3)、化合物(S-14)、化合物(S-15)からなる繰り返し単位の含有率が15.0/34.2/50.8(mol%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(A-12)とする。

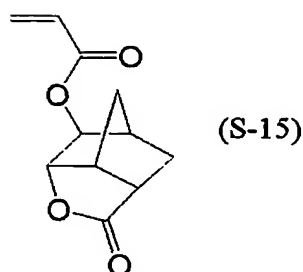
【0198】

【化59】



【0199】

【化60】



【0200】

(合成例13)

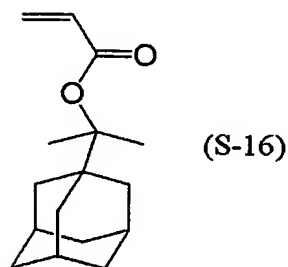
上記化合物(S-3)22.60g(16mol%)と、アクリル酸-1-アダマンタン-1-イル-1-メチルエチルエステル(S-16)37.48g(37mol%)と、上記化合物(S-15)39.92g(47mol%)とを2-ブタノン150gに溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル3.75gを加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン100g入れた500mLの三口フラスコを30分窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分1.4mlの速度で滴下した。滴下を開始してから5時間反応させた。重

合終了後、水冷により 30℃以下に冷却した。次いで、*n*-ヘプタン 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末を *n*-ヘプタン 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、60℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 95.5 g を得た。収率は 95.5% であった。

得られた樹脂は、*M_w* が 16,600 であり、化合物 (S-3)、化合物 (S-16) 及び化合物 (S-15) からなる繰り返し単位の含有率が 14.8/35.1/50.1 (mol%) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-13) とする。

【0201】

【化 61】



【0202】

(合成例 14)

上記化合物 (S-10) 23.97 g (25 mol%) と、上記化合物 (S-8) 50.55 g (50 mol%) と、上記化合物 (S-11) 25.49 g (25 mol%) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 3.97 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコを 30 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応釜を攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してからを 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30℃以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、炉別し、50℃にて 17 時間乾燥し、白色粉末

の樹脂 74 g を得た。収率は 74 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 9,800 であり、化合物 (S-10)、化合物 (S-8) 及び化合物 (S-11) からなる繰り返し単位の含有率が 29.2/45.2/25.6 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-14) とする。

【0203】

(合成例 15)

上記化合物 (S-12) 23.97 g (25 mol %) と、上記化合物 (S-8) 50.55 g (50 mol %) と、上記化合物 (S-11) 25.49 g (25 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソ吉草酸メチル 3.97 g を加えてこれを溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、2-ブタノン 100 g を入れた容積 1,000 mL の三つ口フラスコを 30 分間窒素パージした。窒素パージの後、反応溶液を攪拌しながら 80 °C に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を毎分 2 mL の速度で滴下した。滴下を開始してから 5 時間反応させた。重合終了後、水冷により重合溶液を 30 °C 以下に冷却した。次いで、メタノール 2,000 g の中へ投入し、白色粉末を析出させた。これを炉別した後、得られた白色粉末をメタノール 400 g によりスラリー上で洗浄を 2 回繰り返した。次いで、濾別し、50 °C にて 17 時間乾燥し、白色粉末の樹脂 74 g を得た。収率は 74 % であった。

得られた樹脂は、Mw が 9,800 であり、化合物 (S-12)、化合物 (S-8)、化合物 (S-11) からなる繰り返し単位の含有率が 29.2/45.2/25.6 (mol %) の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (a-1) とする。

【0204】

(合成例 16)

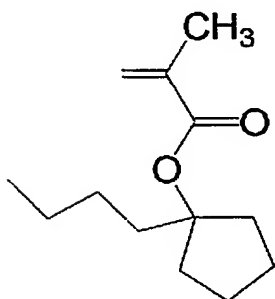
上記化合物 (S-7) 24.15 g (16 mol %) と上記化合物 (S-12) 34.45 g (37 mol %) と以下に示す化合物 (S-17) 41.41 g (47 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート 3.86 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備し

た。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン2000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂79gを得た。収率は79%であった。

得られた樹脂は、Mwが12600であり、化合物(S-7)、化合物(S-12)、化合物(S-17)からなる繰り返し単位の含有率は15.6/39.2/45.2(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-15)とする。

【0205】

【化62】



(S-17)

【0206】

(合成例17)

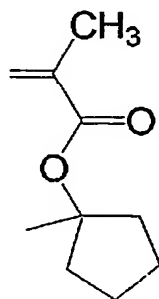
上記化合物(S-7) 26.33g(16mol%)と上記化合物(S-12) 37.56g(37mol%)と以下に示す化合物(S-18) 36.11g(47mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート4.20gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備し

た。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン2000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂71gを得た。収率は71%であった。

得られた樹脂は、 M_w が12100であり、化合物(S-7)、化合物(S-12)、化合物(S-18)からなる繰り返し単位の含有率は15.1/39.1/45.8(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-16)とする。

【0207】

【化63】



(S-18)

【0208】

(合成例18)

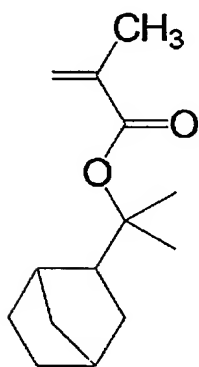
上記化合物(S-7) 23.59g(16mol%)と上記化合物(S-12) 33.65g(37mol%)と以下に示す化合物(S-19) 42.76g(47mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にジメチルアゾビスイソブチレート3.77gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備し

た。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン2000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂73gを得た。収率は73%であった。

得られた樹脂は、Mwが11800であり、化合物(S-7)、化合物(S-12)、化合物(S-19)からなる繰り返し単位の含有率は14.9/40.3/44.8(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-17)とする。

【0209】

【化64】



(S-19)

【0210】

(合成例19)

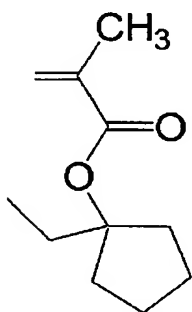
上記化合物(S-7)82.18g(70mol%)と以下に示す化合物(S-20)17.82g(30mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にアゾビスイソブチロニトリル3.21gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100

g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下を開始してから 6 時間反応させた。重合終了後、30℃ 以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン 4000 g の中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体を n-ヘキサン 400 g にて洗浄を 2 回実施した。それを濾別し、60℃ にて 17 時間乾燥、白色粉末の樹脂 72 g を得た。収率は 72% であった。

得られた樹脂は、Mw が 11500 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-20) からなる繰り返し単位の含有率は 69.5/30.5 (mol%) であった。この樹脂を樹脂 (A-18) とする。

【0211】

【化 65】



(S-20)

【0212】

(合成例 20)

上記化合物 (S-7) 73.41 g (60 mol%) と上記化合物 (S-20) 18.57 g (30 mol%) と上記化合物 (S-11) 8.02 g (10 mol%) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソブチロにトリル 3.35 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500 ml の三口フラスコに 2-ブタノン 100 g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下した

。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン4000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂77gを得た。収率は77%であった。

得られた樹脂は、Mwが10900であり、化合物(S-7)、化合物(S-20)、化合物(S-11)からなる繰り返し単位の含有率は60.2/29.5/10.3(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-19)とする。

【0213】

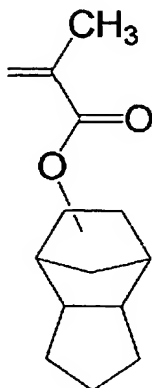
合成例21

上記化合物(S-7)73.81g(60mol%)と上記化合物(S-20)18.67g(30mol%)と以下に示す化合物(S-21)7.52g(10mol%)とを2-ブタノン200gに溶解し、更にアゾビスイソブチロトリル3.36gを加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500mlの三口フラスコに2-ブタノン100g入れ30分間窒素パージし、攪拌しながら80℃に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を2時間かけて滴下した。滴下を開始してから6時間反応させた。重合終了後、30℃以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン4000gの中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体をn-ヘキサン400gにて洗浄を2回実施した。それを濾別し、60℃にて17時間乾燥、白色粉末の樹脂64gを得た。収率は64%であった。

得られた樹脂は、Mwが11300であり、化合物(S-7)、化合物(S-20)、化合物(S-21)からなる繰り返し単位の含有率は61.3/30.9/7.8(mol%)であった。この樹脂を樹脂(A-20)とする。

【0214】

【化 6 6】



(S-21)

【0215】

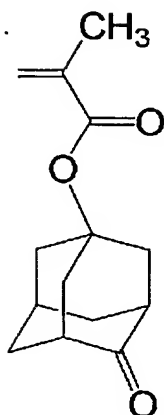
(合成例 22)

上記化合物 (S-7) 73.43 g (60 mol %) と上記化合物 (S-20) 18.57 g (30 mol %) と上記化合物 (S-22) 7.99 g (10 mol %) とを 2-ブタノン 200 g に溶解し、更にアゾビスイソブチロにトリル 3.35 g を加えて溶解させて単量体溶液とし、滴下漏斗へ準備した。その後、500 ml の三口フラスコに 2-ブタノン 100 g 入れ 30 分間窒素パージし、攪拌しながら 80℃ に加熱し、滴下漏斗から単量体溶液を 2 時間かけて滴下した。滴下を開始してから 6 時間反応させた。重合終了後、30℃ 以下に冷却した。次いで、n-ヘキサン 4000 g の中へ投入し、白色固体を析出させた。これを濾別した後、得られた白色固体を n-ヘキサン 400 g にて洗浄を 2 回実施した。それを濾別し、60℃ にて 17 時間乾燥、白色粉末の樹脂 67 g を得た。収率は 67% であった。

得られた樹脂は、Mw が 11300 であり、化合物 (S-7)、化合物 (S-20)、化合物 (S-22) からなる繰り返し単位の含有率は 61.1/30.6/8.3 (mol %) であった。この樹脂を樹脂 (A-21) とする。

【0216】

【化 67】



(S-22)

【0217】

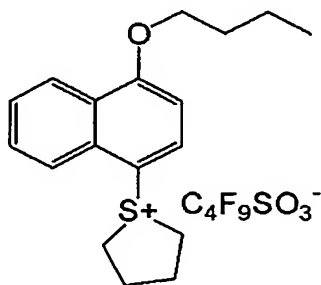
3. 実施例 1～22 及び比較例 1～2

上記で得られた樹脂 A-1～21 及び樹脂 a-1、以下に示す酸発生剤〔B〕、酸拡散制御剤〔C〕及び溶剤〔E〕を用いて表 1 ないし表 4 に示す配合割合で均一溶液とした後、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターでろ過し、感放射線性樹脂組成物を製造した。そして、上記方法により各種評価を行った。その結果を表 1 ないし表 4 に併記した。

・酸発生剤〔B〕

B-1; 1-(4-n-ブトキシナフチル) テトラヒドロチオフェニウム ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート

【化 68】





・ 酸拡散制御剤〔C〕

C-1 ; 2-フェニルベンズイミダゾール

・ 溶剤〔E〕

E-1 ; プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0218】

【表 1】

表 1

	実 施 例															
	1	2	3	4	5	6	7	8								
樹脂 [A]	A-1 100	A-2 100	A-3 100	A-4 100	A-5 100	A-6 100	A-7 100	A-8 100								
酸発生剤 [B]	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5	B-1 5								
酸拡散制御剤 [C]	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3	C-2 0.3	C-1 0.3	C-1 0.3								
溶剤 [E]	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600	E-1 600								
膜厚 (mm)	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34	0.34								
基板	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25	ARC25								
P B	130℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒								
P E B	120℃ 90秒	130℃ 90秒	120℃ 90秒	130℃ 90秒	110℃ 90秒	130℃ 90秒	130℃ 90秒	110℃ 90秒								
透過率 (%)	71	72	72	71	70	72	70	71								
感度 (J/m ²)	242	248	253	232	236	231	225	226								
解像度 (μm)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13								
エッチング耐性	0.9	0.8	0.8	0.9	1.0	0.8	1.0	0.9								
現像欠陥 (個)	0	0	0	0	0	0	0	0								
形状	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好								

【0219】

【表 2】

表 2

	実 施 例										比 較 例	
	9		10		11		12		13		14	
樹脂 [A]	A-9	100	A-10	100	A-11	100	A-12	100	A-13	100	A-14	100
酸発生剤 [B]	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5	B-1	5
酸拡散制御剤 [C]	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3	C-1	0.3
溶剤 [E]	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600	E-1	600
膜厚 (mm)	0.34		0.34		0.34		0.34		0.34		0.34	
基板	ARC25		ARC25		ARC25		ARC25		ARC25		ARC25	
P B	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒	130°C	90秒
P E B	120°C	90秒	120°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒	100°C	90秒
透過率 (%)	72		71		72		71		72		71	
感度 (J/m ²)	290		310		272		240		264		226	
解像度 (μm)	0.13		0.13		0.13		0.13		0.13		0.13	
エッチング耐性	0.9		0.9		0.9		0.9		1.0		1.0	
現像欠陥 (個)	0		0		0		0		0		0	
形状	良好		良好		良好		良好		良好		良好	

【0 2 2 0】

【表 3】

表 3

	実 施 例											
	15			16			17			18		
樹脂 [A]	A-9	100		A-15	100		A-16	100		A-17	100	A-18
酸発生剤 [B]	B-1	4		B-1	4		B-1	4		B-1	4	B-1
酸拡散制御剤 [C]	C-1	0.334		C-1	0.334		C-1	0.334		C-1	0.334	C-1
溶剤 [E]	E-1	850		E-1	850		E-1	850		E-1	850	E-1
膜厚 (μm)	0.2			0.2			0.2			0.2		
基板	ARC29A			ARC29A			ARC29A			ARC29A		
P B	130°C	90秒		120°C	90秒		130°C	90秒		110°C	90秒	105°C
P E B	130°C	90秒		110°C	90秒		130°C	90秒		100°C	90秒	105°C
透過率 (%)	72			71			70			70		
感度 (J/m^2)	280			265			250			285		
解像度 (nm)	90			90			90			90		
エッチング耐性	0.9			0.9			0.9			0.9		
現像欠陥 (個)	0			0			0			0		
形状	良好			良好			良好			良好		

【0221】


【表 4】

表 4

	実 施 例						比 較 例	
	20		21		22			
樹脂 [A]	A-19	100	A-20	100	A-21	100	a-1	100
酸発生剤 [B]	B-1	4	B-1	4	B-1	4	B-1	4
酸拡散制御剤 [C]	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334	C-1	0.334
溶剤 [E]	E-1	850	E-1	850	E-1	850	E-1	850
膜厚 (μm)	0.2		0.2		0.2		0.2	
基板	ARC29A		ARC29A		ARC29A		ARC29A	
P B	105℃	90秒	105℃	90秒	105℃	90秒	130℃	90秒
P E B	105℃	90秒	105℃	90秒	105℃	90秒	130℃	90秒
透過率 (%)	73		72		73		70	
感度 (J/m ²)	265		280		265		275	
解像度 (nm)	90		90		90		100	
エッチング耐性	1.0		1.0		1.0		1.0	
現像欠陥 (個)	0		0		0		526	
形状	良好		良好		良好		良好	

【0222】

【発明の効果】



本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばK r Fエキシマレーザー（波長248 nm）、A r Fエキシマレーザー（波長193 nm）等に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして有用である。また、放射線に対する透明性が高いため、解像度が高く、感度、パターン形状、エッチング耐性に優れ、エッチング後のパターンのガタツキが少なく、特に現像液に対する溶解性が良好であり現像欠陥が発生しにくい特徴を有し、基板に対する接着性及び裾形状も良好である。従って、今後いっそう微細化が求められる集積回路素子の製造に極めて好適である。

また、樹脂〔A〕が繰返し単位（1-1）と特定の他の繰返し単位とを含有する場合は、レジストパターンの解像性をより向上させることができる。

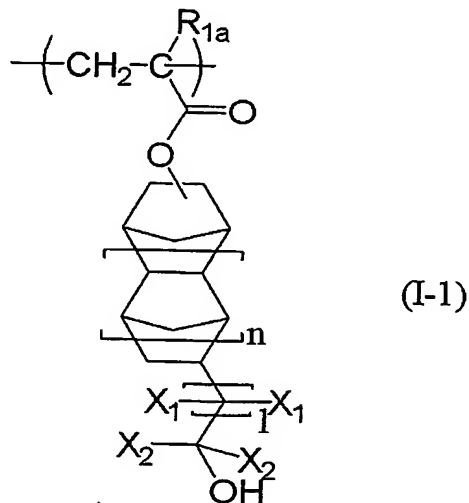
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー等の遠紫外線の如き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本感放射線性樹脂組成物は、〔A〕下記一般式（I-1）で表される繰り返し単位（1-1）を含有する樹脂と、〔B〕感放射線性酸発生剤（1-（4-n-ブトキシナフチル）テトラヒドロチオフェニウム ノナフルオロ-n-ブタンスルホネート等）とを含有する。更に、〔C〕酸拡散制御剤（フェニルベンズイミダゾール等）を含有することができる。

【化1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-192477
受付番号	50301120995
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 15 年 7 月 9 日

< 認定情報・付加情報 >

【特許出願人】

【識別番号】	000004178
【住所又は居所】	東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号
【氏名又は名称】	J S R 株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】	100094190
【住所又は居所】	愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目 7 番 26 号 熱田大同生命ビル 2 階
【氏名又は名称】	小島 清路

【選任した代理人】

【識別番号】	100111752
【住所又は居所】	愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目 7 番 26 号 熱田大同生命ビル 2 階
【氏名又は名称】	谷口 直也

特願 2003-192477

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000004178]

- | | |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 2003年 5月 6日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 東京都中央区築地五丁目6番10号 |
| 氏 名 | ジェイエスアール株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2003年 9月 1日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 東京都中央区築地五丁目6番10号 |
| 氏 名 | J S R 株式会社 |